

Carla Margarete Ferreira dos Santos

**QUANTIFICAÇÃO DE FASES ARGILOMINERAIS EM
MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS PELO
MÉTODO DE RIETVELD**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Junior

Florianópolis
2013

Carla Margarete Ferreira dos Santos

**QUANTIFICAÇÃO DE FASES ARGILOMINERAIS EM
MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS PELO
MÉTODO DE RIETVELD**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 13 de Dezembro de 2013.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina (Videoconferência)

Prof. Agenor De Noni Junior, Dr.
Coorientador
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof^ª. Michael Peterson, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. João Cardoso de Lima, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina – SC

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^ª. Elizete M. Possamai Ribeiro, Dr^ª.
Instituto Federal Catarinense

Prof^ª. Cláudia Terezinha Kniess, Dr^ª.
Universidade Nove de Julho

*Às amigas, Denise, Deyse, Ida,
Karine, Tatiana e Verónica, em
reconhecimento.*

*À Isadora, Vinícius e Gilnei vocês
são e sempre serão meu maior
tesouro.*

AGRADECIMENTOS

Família, pouquíssimos a tem igual a mim. Estimo, agradeço e a quero por todos os dias, pois vocês me ensinaram lições que vão muito além da vida acadêmica, me apontando e conduzindo pelo caminho de realizações. Nunca deixarei de pensar em minha família onde quer que eu esteja.

Dentro desta generalidade familiar se destacam: minhas irmãs, a minha gratidão por tê-las ao meu lado durará pelo resto de minha existência; meus filhos: Vinícius, por ter sido minha fonte de solução em informática e Isadora, pelo orgulho; e Gilnei, meu esposo pelo pleno apoio e pelas leituras dos textos que compõem esta pesquisa; meus cunhados, Marcio e Cristiane, meu agradecimento por me receber de portas abertas em Florianópolis.

Sei que tenho a agradecer muitas pessoas, mas quero agradecer em especial às pessoas que atuaram positivamente no desenvolvimento dessa tese:

Ao meu orientador, Prof. **Dachamir Hotza**, por ter me aceitado como orientanda, por acreditar em mim, por sua objetividade e organização na orientação.

Ao Prof. **Agenor De Noni Junior**, meu coorientador, pela atenção, valiosas sugestões e principalmente, pelos esclarecimentos, pois cada encontro se constituía em “uma bela aula”, também por oportunizar a realização da parte experimental no CeCAM na UNESC.

Ao Prof. **João Cardoso de Lima**, coordenador do LSCM/UFSC, agradeço também pelos esclarecimentos sobre o Método Rietveld, e pelo “aluguel do Cláudio”.

Ao colega **Cláudio Michel Poffo**, atualmente professor da Universidade Federal de Manaus, um agradecimento muito especial, sua colaboração foi de fundamental importância, dando-me suporte necessário para a utilização do GSAS.

Ao Prof. **Carlos Paiva Santos**, do Instituto de Química da UNESP- Araraquara/SP, pela amostra de *Corundum* (NIST 676a), sem contar com as trocas de e-mails esclarecedores, pois seu conhecimento sobre o método de Rietveld e GSAS é notório, e sua humildade é exemplo.

Ao Prof. **Daniel Generoso** do IFSC- campus de Araranguá, pela disposição e desprendimento nas usinagens dos porta-amostras, imprescindíveis à realização da DRX.

Às laboratoristas **Munique e Jeanini**, do CeCAM- UNESC, pelas DRX, um agradecimento especial pela acolhida, disposição e atenção.

À **Patrícia Bodanese Prates**, mestranda do PGMAT e laboratorista do LCMAI/ UFSC, por me receber tão bem, pelas informações e dicas de anos de experiência e pelos refinamentos.

À Prof^a. **Elizete M^a Possamai Ribeiro**, “aquela que deu o pontapé inicial”, por seu incentivo e determinação.

À grande amiga **Leila M. Vasquez Beltrão** pelas colaborações e incentivos.

Aos colegas do curso **Jesus Antônio de Brida, André Luiz da Silva, Vítor Nandi**, pelos estudos, além das boas companhias no rodízio de carro.

Aos **professores do PGMAT**, pelos ensinamentos.

Ao secretário do PGMAT, **Rogério Antônio Campos**, pelo pronto auxílio nas questões burocráticas.

Ao IFC- Campus Sombrio, por conceder-me afastamento para realização do doutorado.

Aos **membros da Banca Avaliadora**, que se dispuseram a dar suas contribuições.

E por fim, às amigas incríveis que conheci: **Deyse** Gonzaga Gomes Delavi, **Denise** Prado Kronbauer, **Ida Eunice** Favarin Pozzobom, **Karine** Zepon, **Tatiana** Gisset Pineda Vásquez e **Verónica** Moreno Argüello. Obrigada por todas as horas em que pude recorrer a vocês. Sei que não mediram esforços para me atender! Obrigada pelos Anexos do Doutorado: “histórias bem vividas de uma verdadeira amizade”!

Muito obrigado DEUS por ter colocado vocês em meu caminho!

“Os minerais argilosos não apresentam beleza suficiente ou aspectos notáveis que os levam a uma representação em destaque nos Museus de Mineralogia. Por outro lado, seu estudo é complexo, exige dedicação, é trabalhoso e demorado, essas causas subtraem a quantidade de pesquisadores que se encorajam a estudá-los”.

(C. F. GOMES, 1986)

RESUMO

O método de Rietveld é usado no refinamento das estruturas cristalinas dos materiais na forma de pó e na quantificação de fases, a partir das informações de difração de raios X ou de nêutrons. Nessa pesquisa estudaram-se os procedimentos utilizados na quantificação de fases argilominerais através do método de Rietveld, com o intuito de determinar com mais precisão os teores das fases cristalinas e amorfas presentes no estado cru e no calcinado de matérias-primas argilosas em cerâmicas à base de silicatos. Para a realização do trabalho foram selecionadas as seguintes matérias-primas: caulim beneficiado (CB), caulim rosa (CR), argila itanema (AI), quartzo (Q), fluorita (F) e alumina (A). A partir dos caulins e da argila, produziram-se em laboratório amostras calcinadas. As amostras foram preparadas em um porta-amostra com abertura lateral e sugere-se a adoção desse modelo em difrações de pós envolvendo argilominerais. Constatou-se que existe variabilidade na quantificação das fases no refinamento das estruturas cristalinas da caulinita pelo método de Rietveld e que há variação desde a preparação da amostra até o refinamento propriamente dito. Propõe-se fornecer uma quantificação com margem de erro $\pm 5\%$, quando envolver argilominerais crus e de $\pm 3\%$, se as amostras forem calcinadas. Esta variabilidade identificada na quantificação de fases independeu do software utilizado. No entanto, de modo geral, o software livre GSAS apresentou menor variabilidade, com desvio padrão máximo de 0,78. As análises indicaram a adequação do método de Rietveld combinado como padrão interno para determinar o teor das fases cristalinas e amorfas em cerâmicas à base de silicatos. De acordo com o refinamento das amostras, o ciclo de queima influencia na formação de mulita, sendo que para o ciclo de 6 min a amostra CR formou 20% de mulita, CB 57% e AI 40%. E a 120 min a amostra CR formou 60% de mulita, as demais se mantiveram. Correlacionando os índices de conversão das matérias-primas ricas em caulinita após a queima, com o teor de caulinita bem cristalizada, quantificada pelo refinamento de Rietveld, a amostra CB contém 94% de caulinita bem cristalizada e apresentou 89% de conversão. As amostras CR e AI, apesar da baixa proporção de caulinita bem cristalizada, CR com 23% e AI com 6%, houve uma boa evolução da cristalização de mulita, com índices de conversão para o CR de 27% a 6min e 80% a 120 min e AI converteu 88%. Estes resultados estão fortemente relacionados à presença das impurezas nas amostras que induzem à cristalização da mulita. Assim, a partir das amostras estudadas, os resultados indicam que caulinitas bem cristalizadas e

argilas ricas em alumina, contendo teor significativo de ilita, desenvolvem mulita mais rapidamente. Conclui-se que, com base nos dados do refinamento e na análise racional, pode-se caracterizar um material cerâmico com vistas à aplicabilidade e previsão de propriedades.

Palavras-chave: Método de Rietveld. Quantificação de Fases. Argilominerais. Mulita.

ABSTRACT

The Rietveld method is used in the refinement of the materials crystalline structures in the powder form and in the phases quantification based on the x-ray or neutrons information. In this work the procedures used in the phase quantifications of clay minerals by the Rietveld method were studied with the aim to determine with more precision the crystalline and amorphous phase's content present in the green and non-calcified state of raw clay materials in silicate based ceramics. Benefited kaolin (CB), Pink kaolin (CR), itanema clay (AI), quartz (Q), fluorite (F) and alumina (A) were selected as raw materials. Based on the kaolin and the clay, calcified samples were produced in the laboratory. The samples were carefully prepared in a sample holder with side opening and there was suggested the adoption of this model of sample holder in the diffraction of powders involving clay minerals. There was verified that a variability in the phase quantification in the refinement of the kaolinite crystalline structures by the Rietveld method exists. There is also a variation from the preparation to the refinement of the sample. We suggest to provide quantification with a margin of error of $\pm 5\%$ for raw clay minerals and $\pm 3\%$ for calcified samples. This variability identified in the phase quantification had nothing to do with the software used. Notwithstanding, in a general way the free software GSAS showed lower variability, with maximum standard deviation of 0.78 compared with the 2.10 of the commercial software. The analysis indicate the adjustment of the Rietveld method combined as intern pattern to determine the crystalline and amorphous phase's content in silicate based ceramics. According to the refinement of the samples, the burning cycle influence the formation of mullite. For the 6 min cycle the CR sample formed 20% mullite, CB sample 57% and AI 40%. And for the 120 min cycle the CR sample formed 60% mullite. For the others samples the mulittle percentage did not show any evolution. Correlating the conversion index of the raw materials rich in kaolinite at the 120 min of burning with the crystalized kaolinite content, quantified by the Rietveld method, the CB sample has 94% crystalized kaolinite and presented 89% of conversion. The CR and AI samples, despite of the lower proportion of crystalized kaolinite, CR with 23% and AI 6%, there was a good evolution of the mullite crystallization, with conversion index of 27% for CR with 6 min and of 80% with 120min. For AI that convers ion was 88%. These results are strongly related to the presence of impurities in the samples that induce the mullite crystallization. Based on the studied samples, the results indicate that

kaolinites well crystalized and clays rich in alumina, with a significant ilita content develop mullite more quickly. There was conclude, based on the results of the refinement and the rational analysis, that a ceramic material can be characterized with the aim to predict properties and its applicability.

Keywords: Rietveld Method. Phase Quantification. Clay Minerals. Mullite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esboço do índice de Miller (a) (100), (b) (210). (c) (210). (d) Famílias de planos cristalográficos (200) e (213) respectivamente. (e). (110).....	40
Figura 2	Ilustração da geometria utilizada para a derivação simplificada da lei Bragg.....	43
Figura 3	Difratograma microestrutura de um vitrocerâmico, (a) amarelo a presença de fase amorfa; (b) duas fases cristalinas distintas envoltas por uma matriz amorfa.....	45
Figura 4	Estrutura (a) tetraédrica e (b) octaédrica.....	49
Figura 5	Estrutura da caulinita.....	50
Figura 6	Estrutura da montmorilonita.....	52
Figura 7	Estrutura da illita.....	53
Figura 8	Curva de calibração para análise de quartzo usando fluorita como padrão interno.....	55
Figura 9	Os resultados do refinamento (método Rietveld) usando o programa GSAS/EXPGUI com os dados obtidos a partir da análise de difração de raios X da amostra AI calcinada a 1180°C – 120 min.....	73
Figura 10	Fluxograma das etapas do refinamento usando o software GSAS.....	74
Figura 11	Técnica Disordering Spherical Amorphous Particles.....	76
Figura 12	Aspecto de material preparado com Encapsulating by Spray Drying.....	76
Figura 13	Modelos de preenchimento de porta-amostra.....	77
Figura 14	Vista superior dos modelos dos porta-amostras na parte inferior, vista lateral, indicando o sentido do preenchimento. (a) convencional; (b) com abertura lateral; (c) invertido A; (d) invertido B; (e) invertido C.....	79
Figura 15	Difratogramas da caulinita referência (cartão 27713) e dos modelos de porta-amostras: (1) convencional; (2) com abertura lateral; (3) invertido A; (4) invertido B; (5) invertido C.....	80
Figura 16	Padrão de difração dos espectros coletados na temperatura selecionada, faixa de 900 – 1200 °C, a cada 50 graus centígrados (amostra I3). Os símbolos: (□), (○) e (*) referem-se aos picos	85

	principais do quartzo, feldspatos e picos de mulita, respectivamente.....	
Figura 17	Difratogramas das corridas experimentais.....	87
Figura 18	Comparação do difratograma da amostra calcinada a 1180 °C, com diferentes tempos de queima de 60 e 120 minutos.....	88
Figura 19	Difratograma da 6a corrida e mulita (74008).....	89
Figura 20	(a) Porta-amostra com abertura lateral - SLH; (b) Preenchimento do porta-amostra SLH, com a lâmina de vidro na frente.....	94
Figura 21	DRX do caulim beneficiado (CB), caulim calcinado (CC), quartzo (Q) e fluorita (F).....	97
Figura 22	Refinamento de Rietveld da fluorita, com recortes da linha da diferença do difratograma calculado e observado.....	98
Figura 23	Refinamento de Rietveld referente a 1a rodada do CB e CQ, com recortes da linha da diferença do difratograma calculado e observados das demais rodadas de ambas amostra.....	101
Figura 24	Refinamento de Rietveld referentes à 1ª rodada das amostras CC, (corridas experimentais 3ª e 4ª), seguidos dos recortes das linhas da diferença das demais rodadas.....	102
Figura 25	Micrografias obtidas por MEV das amostras: (a) CB, (b) CC e (c) CQ.....	103
Figura 26	Quantificações das fases fornecidas pelos dois programas utilizados.....	111
Figura 27	Difratogramas de raios X das amostras de CB, CR e AI, e suas fases correspondentes nas diferentes condições de tempo e temperaturas: (a) crua; (b) 1180°C – 6 min e (c) 1180°C – 120 min.....	124
Figura 28	ATG das amostras de CB, CR e AI, em função do tempo e temperatura.....	126
Figura 29	DSC das amostras de CB, CR e AI, em função do tempo e temperatura.....	127
Figura 30	Micrografias, obtidas por MEV, das amostras: (1 e 2)-CB, (3 e 4)-CR e (5 e 6)-AI, calcinadas até 1180 °C com tempo de queima de 6 min e 120 min respectivamente.....	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparativo das características dos sistemas cristalinos Bravais.....	29
Tabela 2	Fórmulas para o cálculo do espaço interplanar dhkl.....	41
Tabela 3	Métodos de difração.....	44
Tabela 4	Corridas experimentais com os modelos dos porta-amostras.....	79
Tabela 5	Análise química (FRX) das amostras de caulim beneficiado.....	79
Tabela 6	Intensidades das reflexões (001) e (002), das DRX nas corridas experimentais.....	81
Tabela 7	Planejamento das Condições do Tratamento Térmico do Caulim.....	86
Tabela 8	Análise química (FRX) da amostra de caulim beneficiado.....	87
Tabela 9	Corridas experimentais e quantidade de replicações.....	96
Tabela 10	Análise química (FRX) das amostras de caulim beneficiado e quartzo.....	97
Tabela 11	Composição de fase das amostras submetidas às corridas experimentais.....	99
Tabela 12	Corridas experimentais e quantidade de replicações.....	110
Tabela 13	Dados dos refinamentos pelo Método de Rietveld, das amostras submetidas às corridas experimentais.....	112
Tabela 14	Média das razões das amostras CB, CQ e CC.....	113
Tabela 15	Corridas Experimentais.....	120
Tabela 16	Informações das estruturas cristalinas usadas para executar o programa GSAS.....	122
Tabela 17	Análise química (FRX) das amostras de caulim beneficiado e quartzo.....	123
Tabela 18	Distribuição do tamanho de partícula das amostras cruas.....	123
Tabela 19	Quantificação das fases das amostras cruas.....	129
Tabela 20	Quantificação das fases das amostras calcinadas.....	129
Tabela 21	Dados dos parâmetros de rede e dos ângulos entre os eixos de referências das amostras.....	130

Tabela 22	Sistema cristalino Bravais da caulinita e da mulita..	131
Tabela 23	Características dos cartões e refinamentos.....	132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
CeCAM	Centro de Caracterização de Materiais
Cps	Intensidade por segundo (<i>counts per second</i>)
CED	Calorimetria Exploratória Diferencial
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difração de raios X
DBWS	Software
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DSC	Análises de calorimetria diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EXPGUI	Interface do software GSAS
FRX	Fluorescência de raios X
FWHM	Largura total na metade do máximo (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
FullProf	Software
GSAS	General Structure Analysis System
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IFC	Instituto Federal Catarinense
IFSC	Instituto Federal de Santa Catarina
JCPDS	<i>Joint Committe of Powder Diffraction Standards</i>
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LSCM	Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais
LCMI	Laboratório de Caracterização Microestrutural
MAUD	Software
NIST	<i>National Institute of Standards & Technology</i>
PGMAT	Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
SIROQUANT	Software
SLH	<i>Side Loading Holder</i>
TOPAS	Software
TG	Análise Termogravimétrica
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
UNESP	Universidade Estadual Paulista

LISTA DE SÍMBOLOS LATINOS

a, b, c	Parâmetros de rede da célula unitária (Å)
a_{hi}	Função assimetria do pico no i^o
B	Deslocamento atômico isotrópico B_j
f_{jo}	Fator de espalhamento para o átomo em repouso
D	Distância interplanar
F_h	Fator de estrutura
f_j	Fator de espalhamento para o átomo jr
F_k	Fator de estrutura para a k-ésima reflexão de Bragg
G	Função de Gauss
G_{hi}	Função de perfil do pico
H	Função alargamento total a meia altura (FWHM)
Hkl	Índices de Miller
J_h	Multiplicidade da reflexão h
K	Índice de Miller (h, k, l), para a reflexão de Bragg
L	Função de Lorentz
LP_k	Fatores de polarização, Lorentz e de multiplicidade da reflexão k
N	Número de pontos efetivamente utilizados no refinamento
P	Número de parâmetros refinados
P_h	Função para correção da orientação preferencial
P_k	Parâmetro calculado
PV	Função Pseudo-Voigt
r_l	Parâmetro de refinamento, indicador do grau de orientação preferencial
R_{exp}	Valor estatisticamente esperado para o R_{pw}
R_{pw}	Índice estatístico que indica a convergência do refinamento
S	Fator de escala
S_{Gof}	Adequação do ajuste do refinamento (<i>goodness of fit</i>)
U, V e W	Parâmetro da função H
$V_{C\phi}$	Volume da célula unitária na fase Φ
W_i	Intensidade observada no i-ésimo passo
x_{jr}, y_{jr}, z_{jr}	Coordenadas de posição do i-ésimo átomo
y_{bi}	Intensidade da radiação de fundo da i-ésima interação.
y_{ci}	Intensidade calculada
y_i	Intensidade observada de cada passo
S	Padrão
I	Intensidade

w_A	Fração do componente analisado
TR	Temperatura de residência
X_a	Fração mássica de fase amorfa (% m/m)
X_S	Fração mássica da fase cristalina do padrão interno (% m/m)
X_{SR}	Fração mássica do padrão interno obtido pelo refinamento (% m/m)
X_i	Fração mássica da fase cristalina analisada (% m/m)
X_{iR}	Fração mássica da fase analisada obtida pelo refinamento (% m/m)

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

α_k	Ângulo entre o plano (hkl) e o vetor de orientação preferencial
δ_ϕ	Densidade real da amostra na fase Φ
Λ	Comprimento de onda
μ_p	Coefficientes de atenuação de massa do padrão
μ_m	Coefficientes de atenuação de massa da matriz
V	Volume da amostra atingida pelos raios X
H	Fração lorentziana
ρ_ϕ	Densidade teórica da amostra
σ	Correção da rugosidade superficial no ponto i
Φ	Função perfil de reflexão
χ^2	Mínimos quadrados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	31
1.1	OBJETIVOS DA PESQUISA.....	34
1.1.1	Objetivo Geral.....	34
1.1.2	Objetivos Específicos.....	34
1.2	CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL.....	34
1.3	ESTRUTURA DA TESE.....	35
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1	ESTRUTURAS CRISTALINAS.....	37
2.1.1	Arranjo Periódico de Átomos.....	37
2.1.2	Planos Cristalográficos.....	39
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	41
2.2.1	Fundamentos.....	41
2.2.2	Difratômetro.....	44
2.2.3	Fatores que Interferem no Padrão de Difração.....	46
2.2.3.1	Fatores instrumentais	46
2.2.3.2	Fatores relacionados com a amostra.....	47
2.3	CERÂMICAS A BASE DE ARGILA.....	47
2.3.1	Matérias-primas Argilosas.....	48
2.3.2	Estrutura dos Argilominerais.....	49
2.3.2.1	Grupo das Caulinitas.....	50
2.3.2.2	Grupo das Montmorilonitas.....	51
2.3.2.3	Grupo das Ilitas.....	52
2.4	QUANTIFICAÇÃO DE FASES.....	53
2.4.1	Método do Padrão Interno.....	54
2.4.2	Método do Padrão Externo.....	56
2.4.3	Análise Racional.....	56
2.4.4	Método de Rietveld.....	58
2.4.4.1	Fundamentos do Método.....	58
2.4.4.2	Abordagem Matemática do Método.....	59
2.4.4.3	Cálculo da intensidade em cada ponto.....	60
2.4.4.4	Fator rugosidade superficial.....	61
2.4.4.5	Fator de escala.....	63
2.4.4.6	Fator de polarização e de Lorentz.....	63
2.4.4.7	Fator de estrutura.....	63
2.4.4.8	Fator de perfil do pico e função assimetria.....	64
2.4.4.9	Fator de orientação preferencial.....	65
2.4.4.10	Fator radiação de fundo.....	66
2.4.4.11	Principais Parâmetros de Refinamento.....	68
2.4.4.12	Programas Computacionais.....	69
2.4.4.13	Indicadores estatísticos do refinamento.....	70
2.4.4.14	Quantificação Mineralógica.....	72

3	EFEITO DO PORTA-AMOSTRA NA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL EM PÓS DE ARGILOMINERAIS.....	75
3.1	INTRODUÇÃO.....	75
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
3.2.1	Materiais.....	77
3.2.2	Difração de Raios X e Porta-amstras.....	78
3.2.3	Planejamento Experimental.....	79
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
3.3.1	Caracterização da Matéria-Prima.....	79
3.3.2	Intensidade dos Picos da Amostra nas Corridas Experimentais.....	80
3.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	81
4	ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA CRISTALINIDADE DE MULITA EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO.....	83
4.1	INTRODUÇÃO.....	83
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	86
4.2.1	Materiais.....	86
4.2.2	Difração de Raios X e Planejamento Experimental.....	86
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.3.1	Caracterização da Matéria-Prima.....	87
4.3.2	Difratogramas das Corridas Experimentais.....	87
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	89
5	AVALIAÇÃO DA INCERTEZA NA QUANTIFICAÇÃO DE FASES CERÂMICAS PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	91
5.1	INTRODUÇÃO.....	91
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	93
5.2.1	Materiais.....	93
5.2.2	Caracterização da Cristalinidade da Fluorita.....	94
5.2.3	Difração de Raios X e Refinamento.....	94
5.2.4	Preparação dos Pós e Planejamento Experimental.....	95
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
5.3.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	96
5.3.2	Cristalinidade da Fluorita.....	96
5.3.3	Quantificação de Fases das Corridas Experimentais....	99
5.3.4	Caracterização Microestrutural.....	103
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	103
5.5	AGRADECIMENTOS.....	104

6	COMPARAÇÃO DA VARIABILIDADE DO MÉTODO DE RIETVELD NA QUANTIFICAÇÃO DE FASES CERÂMICAS, COM O USO DE SOFTWARES LIVRE (GSAS) E COMERCIAL.....	105
6.1	INTRODUÇÃO.....	105
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	107
6.2.1	Materiais.....	107
6.2.2	Difração de Raios X e Refinamento.....	108
6.2.3	Preparação dos Pós e Planejamento Experimental.....	109
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
6.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	113
6.5	AGRADECIMENTO.....	114
7	ANÁLISE DO POTENCIAL DAS ARGILAS CALCINADAS NA FORMAÇÃO DE MULITA	115
7.1	INTRODUÇÃO.....	115
7.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	119
7.2.1	Materiais.....	119
7.2.2	Preparação dos Pós e Planejamento Experimental.....	120
7.2.3	Difração de raios X e Refinamento.....	121
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	123
7.3.1	Caracterização dos Materiais.....	123
7.3.2	Análise quantitativa de fase.....	128
7.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	134
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	137
	REFERÊNCIAS.....	139

1 INTRODUÇÃO

O Brasil foi, em 2011, o quinto maior produtor mundial de caulim, depois de Uzbequistão, Estados Unidos, Alemanha e República Tcheca. Atingiu uma produção de quase dois milhões de toneladas, principalmente voltada ao mercado de exportação e utilizada pela indústria de papel e celulose, para alvura e fixação de impressão (SANTANA, 2012). Contudo, no mercado doméstico, o uso do caulim bruto se destina, prioritariamente, à cerâmica branca (41%), cimento (27%) e revestimentos (22%) (DNPM, 2013), tendo como principal estado produtor o Pará, com 85% da produção nacional.

O parque brasileiro de revestimentos cerâmicos tem como principais pólos o Sul e o Sudeste. A região de Criciúma, em Santa Catarina, que tem reconhecimento como pólo internacional, concentra as maiores empresas brasileiras. Na região, as empresas produzem com tecnologia via úmida e competem por design e marca, em faixas de preços mais elevadas.

Em São Paulo, a produção está distribuída em dois pólos: Mogi Guaçu (via úmida) e Santa Gertrudes (via seca). Recentemente, o Nordeste brasileiro tem recebido investimentos, dando indicativos que se tornará um pólo em futuro próximo. Condições favoráveis como a existência de matéria-prima, energia viável e um mercado consumidor em desenvolvimento, além de boa localização geográfica para exportação, dão indicativos sólidos da estruturação de um parque cerâmico da região (ANFACER, 2013).

Logo, é fundamental o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias que possibilitem conhecer melhor o caulim e elevar suas qualidades e/ou potencialidades para o uso da indústria brasileira, seja na modalidade de cerâmicas brancas, como na de revestimentos, sobretudo porque o desempenho do país neste segmento é de grande relevância. Segundo a ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres, o Brasil ocupa a segunda posição mundial em produção e consumo de revestimentos cerâmicos (logo após a China), tendo atingido em 2012 uma produção de 865,9 milhões de toneladas de metros quadrados. Cerca de 90% da produção destina-se ao mercado interno em decorrência da expansão da construção civil. As exportações,

apesar de terem apresentado queda desde 2007¹, realizaram vendas para 113 países, totalizando US\$ 270,7 milhões em 2012 (ANFACER, 2013).

Os revestimentos cerâmicos são constituídos basicamente por uma mistura de argilominerais, feldspatos e quartzo. A fração argilomineral, além de aportar plasticidade em presença da umidade, fornece às peças resistência mecânica a seco, forma a mulita e a fase vítrea durante a queima. Os feldspatos são os principais formadores de fase vítrea que acelera a sinterização. O quartzo, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão, auxilia a estabilidade térmica e dimensional (MANFREDINI, 1995; SÁNCHEZ, 2002; SÁNCHEZ, 2006).

Os argilominerais são os constituintes fundamentais das matérias-primas argilosas, sendo os responsáveis pela variada gama de aplicabilidade da argila, principalmente devido à plasticidade que possuem quando misturados com água, bem como à resistência mecânica após secagem. A argila, por se tratar de um material fino, com tamanho inferior a 2 μm e de mineralogia mista, torna difícil a sua identificação e quantificação. Quimicamente, as argilas são consideradas aluminossilicatos hidratados. Podem conter, ainda, outros elementos, como magnésio, ferro, potássio e lítio (SOUZA SANTOS, 1989).

A indústria de revestimentos cerâmicos está sempre sujeita a um processo de reestruturação para atender às exigências do mercado, promovendo assim aperfeiçoamento constante de seus produtos. Publicações recentes sobre materiais cerâmicos (ZANELLI et al., 2011), destacam a necessidade de compreender mais profundamente as relações existentes entre a composição das matérias-primas e seu processamento, visando um incremento técnico das propriedades finais dos produtos cerâmicos e buscando minimizar perdas de material durante o processo produtivo.

Diante deste quadro, convém ressaltar o estudo de De Noni (2007) sobre a influência da composição de massa no comportamento mecânico do porcelanato e das fases desenvolvidas após a queima. O autor verificou que a interconexão exibida pela mulita contribui decisivamente na proteção da microestrutura contra o crescimento de

¹ A forte concorrência internacional, sobretudo da China em relação às cerâmicas de menor valor agregado, bem como a manutenção de uma política de valorização cambial reduziu, nos últimos anos, a capacidade de exportação do parque cerâmico brasileiro. Contudo, as expectativas atuais são positivas em decorrência da recente escalada de alta do dólar. Empresas como a Eliane, uma das maiores exportadoras de cerâmicas do país, já está reavaliando o planejamento estratégico da empresa e prevê elevar o faturamento em dólar de 10 para 20% em 2014 (DE CHIARA, 2013).

microfissuras geradas ao redor das partículas de quartzo, durante a etapa de resfriamento.

A mulita, em decorrência de suas propriedades, como a alta estabilidade térmica, a alta resistência à fluência e a estabilidade à corrosão (SCHNEIDER et al., 2008; CELIK, 2010), influencia na melhoria da resistência mecânica dos materiais (MENEZES et al., 2008; ZANELLI et al., 2011; MARINONI et al., 2011), constituindo-se em importante fase de materiais refratários, componentes eletroeletrônicos, cerâmicas brancas e estruturais (CARNEIRO et al. 2003; DE NONI JR. et al., 2008). Essas potencialidades têm atraído o interesse em pesquisas sobre a mulita (SATOSHI et al., 2001; ROMERO et al., 2006; LEE et al., 2008; MARINONI et al., 2011).

No caso dos sistemas cerâmicos à base de silicatos empregados em revestimentos, a mulita formada tem como principal precursora a caulinita (SOUZA SANTOS, 1989; SCHNEIDER, et al., 1993; MORONI & CONTI, 2006; CELIK, 2010; MARINONI et al., 2011).

Considerando que os argilominerais são os constituintes fundamentais do caulim (CARBJAL et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2010), a quantificação de fases dos argilominerais, assim como dos materiais produzidos a partir deles é fundamental para melhor compreensão da relação entre estrutura e propriedades (VARELA et al., 2005; ZANELLI et al., 2011).

Assume-se, que com maior conhecimento dos percentuais dos componentes presentes em todo o processo, pode-se contribuir ainda mais com o desenvolvimento das indústrias de revestimentos cerâmicos. É importante que as empresas conheçam a real composição das fases do material para comparar e melhorar suas propriedades com vistas à aplicabilidade.

O físico holandês Hugo M. Rietveld criou um método que vem sendo usado na quantificação das fases de materiais policristalinos, através do refinamento das estruturas cristalinas dos materiais na forma de pó, a partir das informações de difração de raios X ou de nêutrons (RIETVELD, 1967; YOUNG et al., 1998).

Assim, pretende-se, com o desenvolvimento desta pesquisa, estudar os procedimentos utilizados na quantificação de fases argilominerais através do método de Rietveld, com o intuito de determinar com mais precisão os teores das fases cristalinas e amorfas presentes em cerâmicas à base de silicatos, durante todo o processo, uma vez que os materiais cerâmicos têm suas propriedades definidas pela composição química e de fases que apresentam.

1.1. OBJETIVOS DA PESQUISA

1.1.1. Objetivo Geral

Estudar as implicações envolvidas no processo de quantificação de fases argilominerais, por meio do método de Rietveld, presentes no estado cru e no calcinado em matérias-primas argilosas.

1.1.2. Objetivos Específicos

- a- Avaliar métodos de preparação das amostras em pós, procurando diminuir o efeito de orientação preferencial e problemas de moagem que interferem na difração de raios X.
- b- Prover critérios para escolha dos cartões do ICSD.
- c- Analisar as melhores condições de calcinação da argila, para a cristalização da mulita, com base nas análises dos difratogramas.
- d- Quantificar o teor de fase amorfa nas amostras, combinando a aplicação do método de Rietveld com o uso de padrão interno.
- e- Avaliar a variabilidade na quantificação de fases de argilominerais e seus produtos após a calcinação, através do refinamento de Rietveld com padrão interno de CaF_2 .
- f- Comparar a variabilidade da quantificação de fases entre os softwares livre (GSAS/EXPGUI) e um comercial, através do refinamento de Rietveld, com padrão interno de CaF_2 em argilominerais, e seus produtos após a calcinação.
- g- Analisar o potencial de diferentes argilas na formação de fase mulita, em iguais condições de calcinação através do método de Rietveld combinada com padrão interno.
- h- Demonstrar que esta metodologia resulta em um conjunto de informações relevantes na prática de caracterização de argilas à base de silicatos, usadas em cerâmicas de revestimento.

1.2. CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL

Em relação às contribuições originais da pesquisa em ciências e engenharia de materiais, na área de materiais cerâmicos, com enfoque em quantificação de fases argilominerais através do refinamento das estruturas das fases cristalinas, por meio do método de Rietveld, elencam-se:

- i- Proposição de um protocolo de refinamento;

- j- Determinação da margem de erro na quantificação de fases de argilas cauliniticas cruas e calcinadas;
- k- Constatação que a variabilidade do teor de fases, presentes no caulim, ocorre independente do programa utilizado, seja ela gratuito ou comercial, e está dentro da margem de erro determinada;
- l- Aplicação do método de Rietveld na quantificação de fases argilas empregadas em cerâmicas à base de silicatos, comparando-se amostra crua e a calcinadas em diferentes ciclos de queima.

1.3. ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está organizada na forma de artigos. Alguns deles já foram encaminhados para publicação em revistas e apresentados em congressos e outros que serão submetidos à publicação. Assim, cada capítulo apresenta uma revisão do estado da arte, metodologia experimental adotada, resultados e discussão e considerações finais. Adota-se este modelo por etapas, para otimizar a leitura e compreensão da abordagem do tema.

No capítulo 2 faz-se uma revisão da literatura, onde são apresentados conceitos gerais relacionados às estruturas cristalinas, difração de raios, lei de Bragg, métodos de análise quantitativa de fases, o método de Rietveld, cerâmicas argilosas, argilominerais, seus grupos e estruturas. Nele busca-se expor os conceitos teóricos e metodológicos dos materiais e das técnicas que foram aplicados durante a elaboração dos experimentos.

O capítulo 3 objetiva avaliar modelos de porta-amostra mais adequado para minimizar o problema de orientação preferencial em argilominerais, com o intuito de se obterem bons dados de difração e raios-x de pós e conseqüentemente melhor informações estruturais, o que se faz necessário para o refinamento adequado pelo método de Rietveld.

Selecionar as melhores condições de temperatura e tempo de queima para a cristalização da mulita primária é o objetivo do capítulo 4, tendo como base as análises dos difratogramas. A caulinita foi o argilomineral utilizado como precursor da fase mulita. Adota-se a mesma amostra crua, em todas as corridas experimentais.

O capítulo 5 foi enviado para publicação na revista *Clay Minerals*. Nele avalia-se a variabilidade do teor de fases argilominerais e seus produtos após a calcinação, através do refinamento de Rietveld com padrão interno de CaF_2 . Busca-se um planejamento que contemple

os vários níveis de variabilidades envolvidas em uma quantificação de fases, a replicação de procedimentos.

O capítulo 6 corresponde ao trabalho apresentado no *XII Brazilian Materials Research Society Meeting* – outubro, 2013, onde se compara variabilidade da quantificação de fases entre os softwares livre (GSAS/EXPGUI) e um software comercial, através do refinamento de Rietveld, com padrão interno de CaF_2 , em argilominerais e seus produtos após a calcinação.

O capítulo 7 tem como objetivo analisar o potencial de diferentes argilas na formação de mulita, em iguais condições de calcinação. Caracterizam-se as amostras utilizando difração de raios-X, combinada com análise quantitativa de fase através do método de Rietveld e padrão interno, análise da composição da mulita teórica, análise de distribuição de tamanho de partícula, análises termogravimétricas e microscopia eletrônica de varredura.

O capítulo 8 apresenta as considerações finais referentes aos capítulos anteriores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentro deste contexto, fez-se uma compilação de conhecimentos necessários para a compreensão e desenvolvimento da pesquisa.

Inicia-se com uma abordagem resumida sobre as estruturas cristalinas e índice de Miller. Considera-se que a determinação das estruturas, distribuição atômica e dimensões da célula unitária, contribuem com a investigação da composição da matéria-prima, bem como sua importância na difração de raios X. Descreve-se sobre o fenômeno da difração de raios X e como esse fenômeno se relaciona com os planos de um cristal, fornecendo o difratograma, cujas informações são imprescindíveis aos programas que fazem uso do método de Rietveld.

Comenta-se sobre métodos de análise quantitativa de fases cristalinas, empregadas na caracterização dos materiais. Diversos são os métodos de quantificação de fases, como: cálculos estequiométricos a partir de dados de análises químicas em conjunto com análises térmicas, padrão interno, análise racional, entre outros, destaque-se o método de Rietveld.

Em seguida apresentam-se os fundamentos do método de Rietveld, fazendo-se referência a alguns fundamentos matemáticos envolvidos no processo de refinamento das estruturas cristalinas e incluídos nas programações que utilizam o método. Indicam-se programas computacionais que utilizam o mesmo e que vem sendo aplicados para determinação da proporção de fases.

E finaliza-se esta seção comentando-se sobre as cerâmicas argilosas, os conceitos de argilominerais, seus grupos e estruturas.

2.1 ESTRUTURAS CRISTALINAS

2.1.1 Arranjo Periódico de Átomos

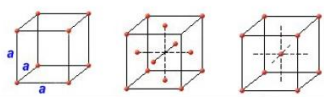
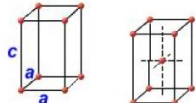
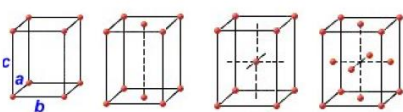
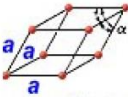
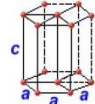
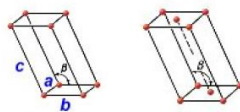
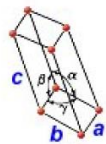
A estrutura dos materiais sólidos é resultado da natureza de suas ligações químicas, a qual define a distribuição espacial de seus átomos, íons ou moléculas. A grande maioria dos materiais comumente utilizados em engenharia exibe um arranjo geométrico de seus átomos bem definido, constituindo assim uma estrutura cristalina. Os materiais cristalinos, independente do tipo de ligação encontrada nos mesmos, são aqueles que apresentam estrutura atômica tridimensional periódica de longo alcance. Todos os metais, muitas cerâmicas e alguns polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação.

Por outro lado, aqueles que não a possuem, são os compostos chamados de amorfos, que apresentam uma distribuição atômica aleatória em toda a sua extensão (VAN VLACK, 1970; AHRENS, 1995; CALLISTER JR, 2008).

A partir do conceito de estrutura cristalina, um conjunto de posições atômicas, iônicas ou moleculares repetitivas, surge o conceito de célula unitária. Uma célula unitária é definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo. Através da adoção de valores específicos associados às unidades de medidas nos eixos de referências, definidos como parâmetros de rede, e aos ângulos entre tais eixos, podem-se obter células unitárias de diversos tipos.

Em meados do século passado, o cientista francês Auguste Bravais (VAN VLACK, 1970; CALLISTER JR, 2008) propôs sete sistemas cristalinos básicos, para o estudo das estruturas cristalinas. Partindo desses sete sistemas cristalinos seria possível descrever 14 células unitárias, as quais englobariam qualquer tipo de estrutura cristalina conhecida. Na Tabela 1, apresentam-se as principais características desses arranjos no tocante a parâmetros de rede e as figuras de células unitárias dos arranjos cristalinos das redes Bravais.

Tabela 1 - Comparativo das características dos sistemas cristalinos Bravais

Sistema	Parâmetros de rede	Célula unitária
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico ou Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	

Fonte: adaptado de KITTEL, 2006.

2.1.2 Planos Cristalográficos

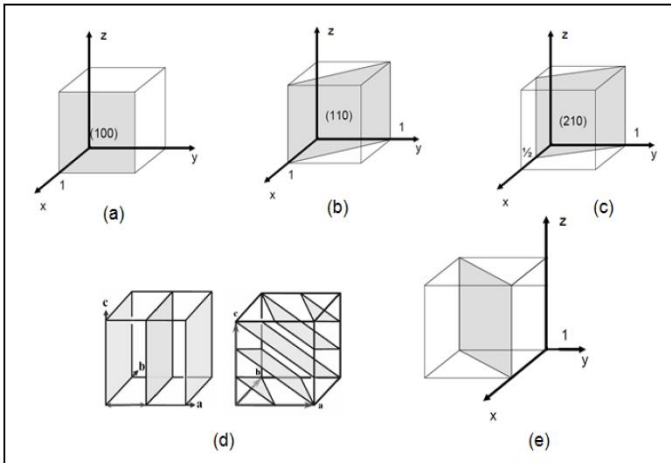
Os vértices da cela unitária constituem os pontos reticulares, os quais podem pertencer a diferentes planos que são denominados planos cristalográficos (KITTEL, 2006). A identificação desses planos é feita por meio de três índices h , k e l , que são chamados de índices de Miller; a distância entre esses planos é denominada distância interplanar (d) (AHRENS, 1995; BRIGATTI et al., 2013). Os índices de Miller indicam que os planos que pertencem a uma família (hkl) dividem as

arestas a , b e c da cela unitária em, respectivamente, h , k e l partes iguais.

Na análise do fenômeno de difração de raios X, uma atenção especial é dada para o conjunto de planos paralelos que difratam. Tal conjunto de planos paralelos, pode ser representado por um conjunto de números inteiros, relacionados aos inversos dos interceptos com os eixos x , y e z . Na Figura 1 ilustram-se os exemplos de algumas informações a seguir.

O plano intercepta o eixo x na posição 1, e é paralelo aos eixos y e z . Os índices de Miller desse plano obtêm-se com o inverso desses interceptos que são 1, ∞, ∞ ; e os inversos são respectivamente 1, 0, 0. Assim, o índice do plano cinza, mostrado a, baixo é (100). Na verdade, estes índices indicam a família de planos paralelos a ele e que interceptam o eixo x em 2, 3, 4, [Figura 1 (a)].

Figura 1: Esboço do índice de Miller (a) (100), (b) (110). (c) (210). (d) Famílias de planos cristalográficos (200) e (213) respectivamente. (e). ($1\bar{1}0$).



Fonte: adaptado de AZEVEDO JR, 2011.

A distância d entre os planos de uma família (hkl) pode ser calculada por meio de diferentes equações a depender do tipo de sistema cristalino. Assim, para um cristal cúbico, o espaçamento entre planos é dado por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

Para os cristais que não pertencem ao sistema cúbico têm-se outras equações, conforme se observa na Tabela 2.

Tabela 2 - Fórmulas para o cálculo do espaço interplanar d_{hkl} .

Sistema	Cálculo da distância interplanar
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
Ortorrômico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \text{sen}^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \text{sen}^2\beta} + \frac{2hl \cos\beta}{ac \sin^2\beta}$
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2 \text{sen}^2\alpha} + \frac{2hl}{bc}(\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{k^2}{b^2 \text{sen}^2\beta} + \frac{2hl}{ac}(\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta) + \frac{l^2}{c^2 \text{sen}^2\gamma} + \frac{2hk}{ab}(\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma)}{(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)}$

Fonte: ALVES et al.,2005

Dessa forma, conhecendo-se o parâmetro de rede do cristal podemos determinar os índices dos planos cristalinos correspondentes a cada um dos picos presentes no difratograma.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.2.1 Fundamentos

Os raios X são gerados tanto pela desaceleração dos elétrons num alvo metálico, quanto pela excitação dos elétrons dos átomos alvo. O primeiro processo fornece um espectro contínuo e largo, o segundo fornece linhas acentuadas. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerada no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo) (CULLITY, 1967; BLEICHER & SASAKI, 2000; KNISS, 2005). O feixe de raios X possui comprimento de onda (λ) característico, de acordo com o material do ânodo (KLUG & ALEXANDER, 1974). Os comprimentos de onda (λ) dos raios X, mais utilizados em cristalografia encontram-se

entre 0,5 e 2,5 Å (SOUZA SANTOS, 1989), uma vez que apresentam a mesma ordem de grandeza das menores distâncias interatômicas observadas em materiais orgânicos e inorgânicos (ALVES et al., 2008).

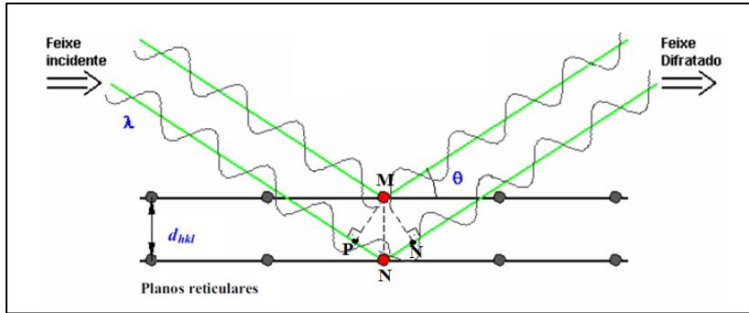
A maneira como se comporta o espectro de raios X é explicada através das transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente é emitido (CULLITY, 1967). As radiações $K\alpha$ e $K\beta$, geradas no tubo de raios X têm comprimento de onda definidos, sendo que a $K\alpha$ é de interesse na difração de raios X, enquanto a radiação $K\beta$, de menor comprimento de onda, deve ser eliminada através do uso de monocromador de cristal ou de filtros (CULLITY, 1967; DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

A difração de raios X consiste no fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. A técnica implica na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado (CULLITY, 1967).

Quando os átomos estão organizados num reticulado, esse feixe incidente sofrerá interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras. A interferência construtiva da radiação espalhada ocorre quando a diferença do percurso do feixe espalhado por planos sucessivos for igual a um número inteiro de comprimento de onda (KLUG & ALEXANDER, 1974).

Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (BRAGG, 1913; CULLITY, 1967; DINNEBIER & BILLINGE, 2008). A expressão matemática que a define pode ser visualizada no esquema da Figura 2, que é uma interpretação geométrica do fenômeno de difração num reticulado de átomos.

Figura 2: Ilustração da geometria utilizada para a derivação simplificada da lei Bragg



Fonte: GOMES, 2007.

Quando o ângulo de incidência iguala ao ângulo de reflexão, os raios do feixe incidente estão sempre em fase e paralelos até o ponto no qual o feixe superior incide na camada no átomo M. O segundo feixe continua até a camada seguinte, onde é espalhado pelo átomo N. A partir da Figura 2, conclui-se que a segunda onda percorre uma distância maior, \overline{PN} antes e \overline{NQ} após a reflexão (BRAGG, 1913; DINNEBIER, 2008). E a interferência será construtiva somente se o segundo feixe viajar a distância extra $\Delta = \overline{PN} + \overline{NQ}$. Esta distância extra é um múltiplo inteiro (n) de comprimento de onda da radiação incidente (λ) para que as fases das ondas sejam as mesmas:

$$\Delta = n\lambda \quad (2)$$

onde d é a distância interplanar para o conjunto dos planos paralelos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina, e θ o ângulo medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

Reconhecendo-se d como a hipotenusa do triângulo retângulo MPN, e a distância \overline{PN} o cateto oposto ao ângulo θ , temos:

$$\overline{PN} = d \sin \theta \quad (3)$$

Como as distâncias $\overline{PN} = \overline{NQ}$, combinando as equações (2) e (3) obtemos a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Isto significa que o padrão de difração de raios X de um cristal mostrará picos somente para valores de θ_{hkl} que satisfazem a condição de Bragg.

Para que a lei de Bragg seja satisfeita podem-se variar tanto λ quanto θ durante o experimento. Observa-se na Tabela 3 que de acordo com a maneira como estes parâmetros variam distinguem-se os três principais métodos de difração de raios X.

Tabela 3 - Métodos de difração.

Métodos	λ	θ	Aplicações
Laue	variável	Fixo	determinação da orientação e qualidade do cristal
Rotação do cristal	Fixo	Variável	determinação de estruturas desconhecidas
Pó	Fixo	Variável	determinação de parâmetros de rede

Fonte: adaptado de CULLITY, 1967

No método do pó, que é o mais indicado para materiais cerâmicos, a identificação das fases cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data* com sede nos EUA, antigo JCPDS-*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). A quantificação de fases a partir da difração de raios X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, pois além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase presente no material, refletem a proporção das fases na amostra. Atualmente, os difratômetros permitem a coleta de difratogramas que são armazenados no computador, possibilitando a aplicação da difração ao refinamento de estruturas cristalinas e quantificação em compostos polifásicos. Para a quantificação são necessários informações das estruturas cristalinas, que estão disponíveis no banco de dados como o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

2.2.2 Difratômetro

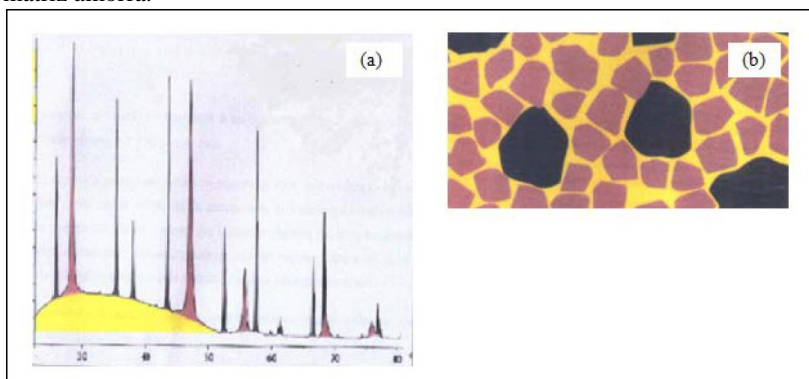
O difratômetro é o instrumento de medida mais utilizado para registrar a intensidade do pico difratado no ângulo 2θ , de determinado plano cristalino. No difratômetro tradicional, a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo, conhecido como geometria parafocal Bragg-Brentano (CULLITY, 1967;

WARREN, 1990; GOBBO, 2009). No difratômetro, a amostra é colocada em um suporte que pode ter um sistema giratório horizontal com diferentes velocidades (*spinner*) que se situa no centro do goniômetro. O feixe difratado, transformado pelo detector em forma de contagem de pontos (*counts*), é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (linha de base). Para a realização dessas medidas, a amostra é girada de um ângulo θ , enquanto o detector é girado até 2θ . Quando a condição da lei de Bragg é satisfeita, tem-se um pico no sinal do detector.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl) (MOORE & REYNOLDS, 1997).

Através do estudo detalhado da forma e da posição do pico do difratograma, obtêm-se algumas informações sobre as fases cristalinas, (KAHN, 2010). A Figura 3 (b) mostra a representação de uma microestrutura contendo duas fases cristalinas com diferentes tamanhos de cristalito, envolvidas por uma matriz amorfa. No difratograma relativo a esta microestrutura, Figura 3 (a), observa-se o alargamento dos picos de uma fase, indicativo de um tamanho de cristalito pequeno e identifica-se a presença de fase amorfa através da elevação da linha base do difratograma (*background*) no intervalo de 2θ de 20° e 50° .

Figura 3: Difratograma microestrutura de um vitrocerâmico, (a) amarelo a presença de fase amorfa; (b) duas fases cristalinas distintas envolvidas por uma matriz amorfa.



Fonte: BORBA, 2000.

O tamanho médio de cristalito poder ser investigado por diferentes modos, sendo o método de Scherrer considerado mais simples (CULLITY, 1967):

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (5)$$

onde: τ é o tamanho do cristalito na direção hkl , em nm; λ é o comprimento de onda, B é a diferença entre a largura a meia altura do pico observado e a largura a meia altura do padrão, expresso em radiano 2θ .

2.2.3 Fatores que Interferem no Padrão de Difração

As informações que geram os difratogramas são afetadas não só por sobreposições dos planos de reflexão, como também, por efeitos físicos, instrumentais e por características de cada amostra, bem como de efeitos de preparação da amostra analisada, levando a modificações principalmente na intensidade e perfil dos picos. Esses fatores são bem discutidos por KLUG & ALEXANDRE (1974); POST & BISH (1989); SCARDI, (2004) e esboçados sumariamente nos seguintes tópicos:

2.2.3.1 Fatores instrumentais

- O fator de polarização e fator de Lorentz, causado pela passagem dos raios X na amostra, em que a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas tendo a causa atribuída à falta de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão. Este fator provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência.
- Associada à natureza dos átomos constituintes e também à radiação utilizada, a fluorescência secundária emitida pelos componentes da amostra pode ser minimizada com o uso do monocromador.
- O efeito de divergência axial dos raios x no plano da amostra ocorre na trajetória entre o tubo de raios X e a amostra. Para a redução dessa divergência, são introduzidos fendas de placas paralelas na trajetória do feixe. Vale lembrar que os softwares para o refinamento pelo método de Rietveld contêm um algoritmo para correção da assimetria. A utilização

de um monocromador para o feixe difratado também reduz a divergência axial.

Sendo assim, os efeitos de natureza instrumental decorrentes de condições do difratômetro podem ser controlados por meio de configurações do equipamento e de sua calibração, minimizando seu impacto nas intensidades de picos do difratograma.

2.2.3.2 Fatores relacionados com a amostra

Fatores relacionados à preparação de amostras são considerados as maiores fontes de erro para três informações fundamentais: posição angular, intensidade e perfil do pico, principalmente para a análise quantitativa de fase.

Dessa forma, segundo FLEURENCE, (1968); POST & BISH, (1989); JENKINS & SNYDER, (1996); SCARDI & MITTEMEIJER (2004):

- A amostra em forma de pó ao ser analisada por difração de raios X deve ter partícula inferior a 10 μ m. Por outro lado, as amostras submetidas à moagem excessiva podem causar alargamento das reflexões (efeitos de moagem anisotrópicos) e produção de pequenas quantidades de material amorfo na superfície. A diminuição do tamanho de cristalitos resulta em aumento da largura máxima à meia altura indicado por (FWHM), enquanto que as intensidades integradas não se modificam. O tamanho de partículas também influencia o grau de orientação preferencial. Na prática, utiliza-se uma moagem mais grossa, passante em malha de abertura 74 μ m.
- A espessura da amostra deve ser suficiente para que o feixe de raios X possa interagir com a amostra sem atravessá-la. A espessura mínima necessária depende do ângulo de difração, da densidade da amostra e da radiação utilizada.
- A amostra analisada deve ter a superfície bem plana e sem inclinação. Esse descuido pode produzir desvios nas posições e alargamento das reflexões.

2.3 CERÂMICAS A BASE DE ARGILA

As matérias-primas cerâmicas são minerais ou acumulação de rochas com as quais se podem fabricar produtos cerâmicos, a partir de seu estado natural ou com tratamento prévio.

Na preparação das massas cerâmicas, as matérias-primas utilizadas raramente são substâncias puras. Elas são constituídas por minerais argilosos (argilas, caulins, etc.) e não argilosos (feldspato, quartzo, talco, etc) cujas características plásticas ou não plásticas são determinadas pelas quantidades predominantes dos mesmos numa amostra (NEWMAN, 1987; SOUZA SANTOS, 1989).

2.3.1 Matérias-primas Argilosas

A argila é a matéria-prima cerâmica mais antiga. Possui uma variada gama de aplicações, principalmente devido à plasticidade que possui quando misturada com água e resistência mecânica após secagem. É um material inorgânico natural, de textura terrosa, constituída essencialmente de argilominerais. Pode conter outros minerais não argilosos (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), além de matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1989). Caracteriza-se fisicamente por:

- Possuir conteúdo elevado de partículas com tamanho inferior a 2 μm ;
- Quando pulverizada e misturada com a água em quantidade adequada, torna-se plástica;
- Após secagem, torna-se consistente e rígida, e após queimada à temperatura elevada, superior a 1000 °C adquire coesão.

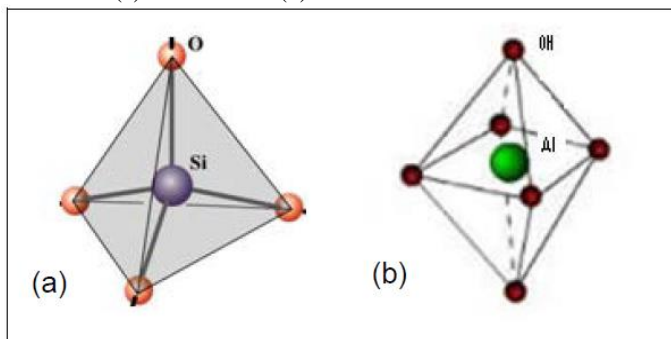
Os argilominerais são os constituintes básicos das matérias-primas argilosas. As argilas são compostos aluminossilicatos hidratados, sendo compostas principalmente por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), as quais contém água quimicamente ligadas, contendo em certos tipos outros elementos como magnésio, ferro, potássio, lítio (SOUZA SANTOS, 1989). Como estes minerais não influenciam na plasticidade das argilas, são chamados de constituintes não argilosos ou de minerais acessórios (NEWMAN, 1987). Os grupos de argilominerais são caulinita, halloysita, pirofilita, illita, mica e montmorilonita (NEWMAN, 1987; SOUZA SANTOS, 1989).

A principal diferença entre estes argilominerais está no tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, por possuírem estrutura lamelar, uma característica que prevalece nos minerais a base de argila.

2.3.2 Estrutura dos Argilominerais

A estrutura cristalina dos argilominerais conhecidos, é constituída pelos grupos octaédricos e tetraédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons de hidroxila, ao redor de pequenos cátions Figura 4.

Figura 4: Estrutura (a) tetraédrica e (b) octaédrica



Fonte: adaptado da fonte: QUÍMICA BÁSICA, 2011.

Os grupos tetraédricos e octaédricos estão ligados entre si para formar folhas, que estão dispostas na forma de empilhamento, e de acordo com o arranjo espacial, podem formar diversas estruturas que dão origem aos argilominerais. As ligações entre os íons de uma mesma folha são ligações fortes (covalentes e iônicas), mas as ligações entre as folhas ou camadas se dão de maneira fraca (forças de Van Der Waals). Esse último tipo de ligação é a responsável pela facilidade de ocorrer a clivagem paralela aos planos basais, conferindo aos sistemas argilosos a sua característica de plasticidade (SOUZA SANTOS, 1989).

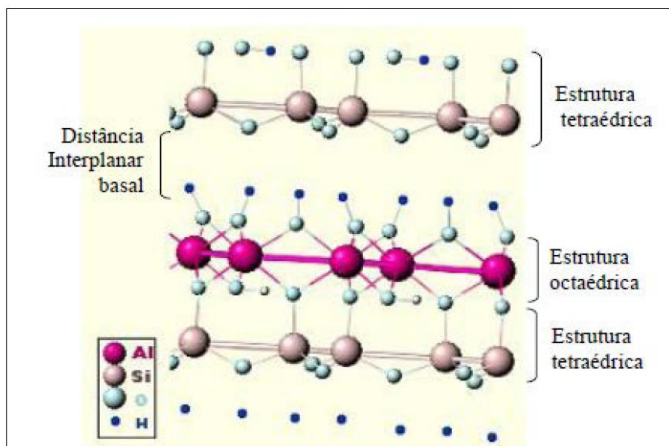
O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1 e o empilhamento de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica forma uma camada 2:1 (MOORE & REYNOLDS, 1997).

Os principais grupos de argilominerais são caulinita, montmorilonita e illita, e o que os diferencia é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro, dentro da estrutura e consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions (VAN VLACK, 1970).

2.3.2.1 Grupo das Caulinitas

A caulinita é o argilomineral mais abundante na natureza, e sua estrutura está apresentada na Figura 5. Nota-se que a caulinita é formada por duas camadas ou folhas, uma de octaedro $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, e outra de tetraedro $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio comum, formando uma estrutura fortemente polar com uma distância interplanar basal de 7,15Å. Os cristais de caulinita são formados pelo empilhamento de várias dessas camadas, de forma quase hexagonal e tipicamente da ordem de 1µm (VAN VLACK, 1970). Portanto, é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1. Apresenta 46,54% SiO_2 ; 39,5% Al_2O_3 e 13,96% H_2O como composição percentual mássica de referência (WEBMINERAL, 2011).

Figura 5: Estrutura da caulinita



Fonte: WEBMINERAL, 2011.

Os argilominerais constituídos por camadas 1:1 geralmente apresentam nenhuma ou muito pouca carga nas camadas. Se ocorrer uma substituição na folha, quase sempre haverá uma compensação numa outra folha e a neutralidade é mantida.

As argilas cauliniticas contêm normalmente 80% ou mais de caulinita, pequenas quantidades de quartzo, diversos óxidos, que são em sua maioria fundentes. As duas fases estáveis de alta temperatura desenvolvidas quando a caulinita é sinterizada são: mulita e cristobalita (GOMES, 1986).

- Mulita I – Começa a ser formada a partir de 950 °C e continua a desenvolver-se até cerca de 1100 °C manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares (0,05 – 0,2 µm) que são zonados devido à sua heterogeneidade química, com composição talvez próxima de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, isto é, mulita com estrutura cristalina de camadas 3:2.

- Mulita II – Desenvolve-se a cerca de 1200 °C apresentando-se sob a forma de cristais prismáticos relativamente bem desenvolvidos, quimicamente mais homogêneos, com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, isto é, fase mulita com estrutura 2:1.

Os produtos cerâmicos à base de caulinitas apresentam propriedade desejáveis de dureza, translucência e resistência mecânica, devido ao desenvolvimento dos cristais de mulita, dependendo do número deles, e a respectiva dimensão e forma (GOMES, 1986). A mulita é uma fase de muita resistência ao ataque químico e que, por apresentar estrutura romboédrica, proporciona grande resistência mecânica às peças sinterizadas (WORRALL, 1975).

- Cristobalita – A sua formação se dá entre 1100 a 1200 °C. A cristobalita resulta da organização cristalina da sílica exsudada durante o desenvolvimento da mulita (WORRALL, 1975).

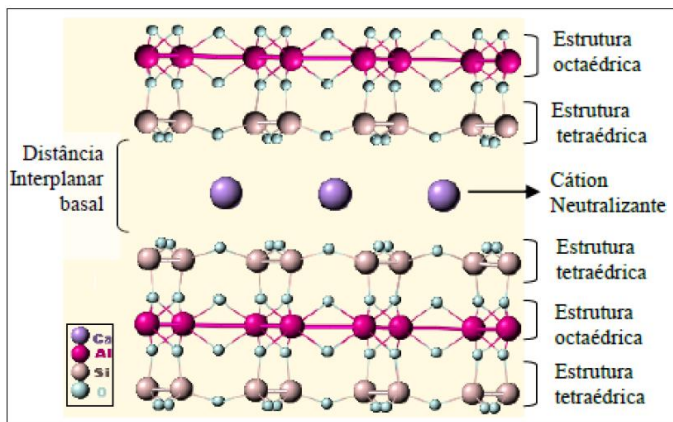
2.3.2.2 Grupo das Montmorilonitas

Os argilominerais do grupo das montmorilonitas são constituídos por três camadas: uma octaédrica, situadas entre duas folhas de silicatos tetraédricos unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, tendo estrutura tipo 2:1 como se mostra na Figura 6. Pode haver substituição isomórfica em porcentagem moderada, cerca de 15%, do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinações (SOUZA SANTOS, 1989).

Entre as folhas situam-se cátions e moléculas de água, podendo separar-se ou aproximar-se de maneira reversível. Quando esses argilominerais são postos em água ou em ambiente úmido, os cátions tocáveis se hidratam, há entrada de água (sistema aberto) e o espaçamento basal aumentam, nessas condições, os cátions coordenados são suscetíveis a serem trocados por outros cátions. A espessura entre as camadas é variável conforme a natureza do cátion coordenado, da quantidade de água disponível no sistema ou de outras moléculas polares, de modo que as distâncias interplanares podem ser superior a 40 Å (GOMES, 1986). Apresenta 43,77% SiO_2 ; 18,57% Al_2O_3 ; 1,02%

CaO; 1,13% Na₂O e 36,09% H₂O como composição percentual mássica de referência (WEBMINERAL, 2011).

Figura 6: Estrutura da montmorilonita



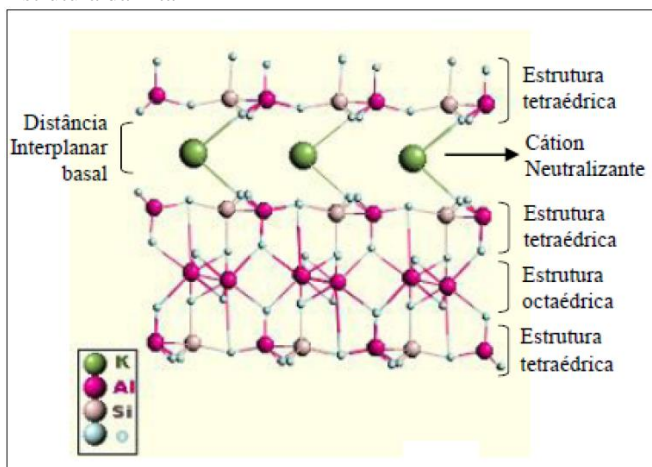
Fonte: WEBMINERAL, 2011.

As montmorilonitas (principalmente a bentonita) são utilizadas em baixas proporções para aumentar a plasticidade de uma massa cerâmica.

2.3.2.3 Grupo das Ilitas

Possuem composição química parecida com a das micas parcialmente hidratadas, mas com menor proporção de cátions alcalinos situados entre as folhas por unidade de fórmula. Suas partículas são de pequeno tamanho. Possuem estrutura cristalina de camadas 2:1, semelhante à das montmorilonitas, mas diferem delas por haver uma substituição maior de alumínio por silício, o que possibilita uma carga maior à estrutura cristalina, que é neutralizada pelo potássio. Possuem camadas estruturais rigidamente ligadas que não se expandem como se pode visualizar na Figura 7. O alumínio funciona como cátion octaédrico dominante, entretanto podem estar presente magnésio e ferro. Possuem distância interplanar basal de 10Å (SOUZA SANTOS, 1989).

Figura 7: Estrutura da ilita



Fonte: WEBMINERAL, 2011.

De modo geral, esses minerais se diferem da mica por apresentarem maior quantidade de água e menor quantidade de íons alcalinos. A ilita ocorre frequentemente em partículas muito pequenas, de dimensões coloidais e se mistura com outros argilominerais, de modo que a regularidade do empilhamento de camadas sucessivas não pode ser determinada (MOORE e REYNOLDS, 1997). Apresentam 54,01% SiO_2 ; 17,02% Al_2O_3 ; 7,26% K_2O ; 3,11% MgO ; 1,85% FeO e 12,03% H_2O como composição percentual mássica de referência (WEBMINERAL, 2011).

Os minerais do grupo da ilita são os mais frequentes nas argilas. Sua morfologia ao microscópio eletrônico de varredura evidencia lamelas de forma alongada e bordas irregulares, com diâmetros, que normalmente se situa entre 0,1 – 0,2 μm . Sendo assim, a ilita pode estar presente na maioria das argilas utilizadas na fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos (VAN VLACK, 1970; SOUZA SANTOS, 1989).

2.4 QUANTIFICAÇÃO DE FASES

O conhecimento quantitativo do teor das fases cristalinas presentes num material é uma informação importante para o controle de microestruturas, bem como para as correlações das propriedades associadas ao processo (BORBA, 2000) e ao produto final. No caso de

materiais cerâmicos, onde o processo térmico gera quantidades diferenciadas de fases cristalinas e fase amorfa residual, determinar essas quantidades é um parâmetro importante para correlacioná-la com as propriedades mecânicas e com estudos de cinética de cristalização (ANGERER et al., 2008; MARINONI et al., 2011).

Os métodos de análise quantitativas mais comuns são: padrão interno, padrão externo, análise racional e método de Rietveld.

2.4.1 Método do Padrão Interno

Este método é adequado quando se trata de um grande número de amostras, onde um componente A deve ser determinado e a composição das amostras são diversificadas. A vantagem desse método é que qualquer fase cristalina pode ser analisada, sem analisar todas as fases, além de não ser necessário considerar a fase amorfa (CULLITY, 1967). O autor também ressalta que a aplicação deste método é restrita para amostras na forma de pó.

O método consiste em adicionar a substância padrão interno S, (que não faz parte da amostra) à mistura a ser analisada, numa concentração conhecida e quantidade constante a todas as amostras antes de se efetuar a análise. Nele as intensidades de picos característicos das fases componentes da amostra são relacionadas com picos do padrão interno que, em condições ideais, deve ter um ou mais picos individualizados, sem sobreposição com quaisquer outros picos. É então gerado um sistema de equações lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases. É comum a utilização de material do sistema cúbico para padrão interno por apresentar estrutura simples e poucos picos difratados (CULLITY, 1967).

Na análise de um componente de um sistema onde não ocorra sobreposição de linhas, e, considerando que os coeficientes de atenuação de massa do padrão (μ_p) e da matriz (μ_m) sejam diferentes ($\mu_p \neq \mu_m$), as intensidades da linha i do componente A e da linha K do padrão S seguem as equações (CULLITY, 1964):

$$I_A = \frac{k_1 c_A}{\mu_m} \quad (6)$$

e

$$I_S = \frac{k_2 c_s}{\mu_m} \quad (7)$$

onde: k_1 , k_2 são constantes e c_A , c_s são as frações volumétricas da fase A na mistura do padrão S.

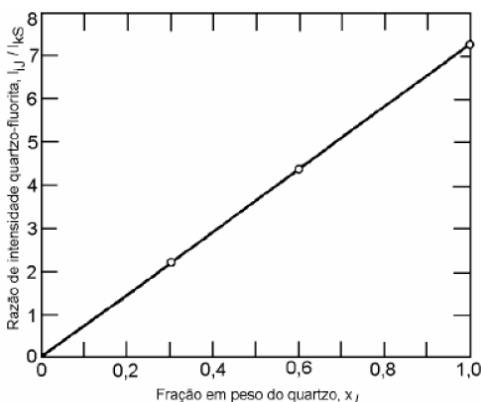
A divisão da equação (6) pela (7), conduz à curva de calibração I_A/I_S vs w_A , onde w_A é a fração do componente a ser analisado, de acordo com a equação:

$$\frac{I_A}{I_S} = k_3 w_A \quad (8)$$

A razão entre as duas intensidades é, portanto, uma função linear de w_A , logo a curva de calibração (Figura 8) é projetada a partir de medições em um conjunto de amostras preparadas, contendo concentrações conhecidas de A e uma concentração constante do padrão adequado.

Como exemplo, cita-se a análise do teor de quartzo, SiO_2 (A), com uso da fluorita, CaF_2 (S), como padrão interno. Foram analisados os picos relativos às distâncias interplanares $d=3,34\text{\AA}$ do quartzo ($I_{3,34Q}$) e $d=3,6\text{\AA}$ da fluorita ($I_{3,16F}$) determinadas difratometricamente. Para a curva de calibração, misturas de 3g foram preparadas com quantidade constante de 1g de fluorita e quantidades variáveis de 0 a 2g de quartzo (x_Q), sendo a calcita, CaCO_3 , utilizada como solvente. A curva de calibração, Figura 8, é a relação das intensidades dos picos por x_Q (KLUG & ALEXANDER, 1974).

Figura 8: Curva de calibração para análise de quartzo usando fluorita como padrão interno



Fonte: KLUG & ALEXANDER, 1974.

2.4.2 Método do Padrão Externo

O método do padrão externo consiste em preparar uma série de misturas contendo a fase a ser dosada em proporções crescentes. As medidas de intensidade de um pico característica das várias misturas permitem determinar a concentração da fase a ser dosada (KLUG & ALEXANDER, 1974).

Neste método, também se emprega uma substância padrão P. O cuidado é a escolha deste material, que deve ter a mesma característica de difração pura ou na mistura. I_{po} e I_p são as abreviaturas das intensidades de P pura e na mistura, respectivamente, medidas sob as mesmas condições, μ_p e μ_m são os coeficientes de atenuação de massa da substância P pura e o coeficiente de atenuação de massa da matriz onde P está inserido, respectivamente. A equação a seguir relaciona as intensidades dos picos com a quantidade de P :

$$\frac{I_p}{I_{po}} = x_p \frac{\mu_p}{\mu_M} \text{ ou } \frac{I_p}{I_{po}} = \alpha x_p \quad (9)$$

onde: x_p representa a proporção de P na mistura e $\alpha = \mu_p / \mu_M$

Os valores de α não devem ser ignorados na análise quantitativa sob pena de superestimar os percentuais verdadeiros de componentes no caso de μ_p ser muito maior do que μ_M , e vice-versa. Esses valores de α podem ser encontrados na literatura para várias relações μ_p / μ_M .

A vantagem do método está na facilidade de execução e a desvantagem é que a composição da amostra analisada não pode se distanciar da análise das misturas que servirão para montar a curva de calibração, além de esta montagem ser demorada.

2.4.3 Análise Racional

A análise racional faz uso das análises químicas das amostras, na forma de óxidos e das fórmulas teóricas das fases identificadas (COELHO, 2002). Segundo HALD (1986), a análise química traz informações importantes sobre a composição da argila, ou seja, indica os materiais presentes na argila e as suas quantidades. Contudo, alerta que tais análises raramente podem ser consideradas sozinhas, deve-se comparar com outras análises e fatores. Esse método basicamente fornece o teor de uma série de óxidos e de metais (Na, K, Ca, Fe, Al, e outros). Pode também determinar o teor de água e eventualmente

pequenas quantidades de outros ácidos, porém, não informa sobre as combinações químicas que ocorrem entre os componentes (HALD, 1986). Por sua vez, a análise racional, tem por objetivo principal determinar a composição mineralógica da amostra, ou seja, dar o teor das substâncias que a compõe. Diante dessas informações, de certa forma, podem-se tirar conclusões quanto à utilização da amostra e ou propriedades (COELHO, 2001).

Existem métodos que utilizam a análise racional convencional: o procedimento convencional (HALD, 1952; COELHO, 2002), o procedimento utilizando o método IRTEC (FABBRI et al., 1989) e um terceiro, método UFSC, proposto por Coelho (2002).

Na análise racional convencional, ponderam-se as proporções baseando-se em hipóteses. Assim, considera-se que um óxido esteja presente em uma das fases e a nenhuma das outras fórmulas teóricas. A partir daquela que contenha as menores quantidades de determinado óxido, determinam-se as frações mássicas de cada fase, relacionando a proporção dos elementos de sua forma teórica com sua proporção na análise química (HALD, 1952; COELHO, 2001; VARELA, 2005). Após a determinação da primeira fase, fazem-se as ponderações e o cálculo das demais, seguindo o mesmo procedimento. Uma das limitações desse método é que duas ou mais fases podem ter a mesma composição teórica.

O método IRTEC propõe a resolução simultânea de um sistema linear de equações resolvida pelos métodos matemáticos tradicionais, mas serão aceitas apenas as soluções que atenderem determinadas condições. Uma dessas condições são os valores de minerais acessórios (Z), que variam entre dois extremos, previamente estabelecidos. As incógnitas do sistema são determinadas de acordo com as fases presentes e as equações dependem dos “constituintes úteis” na forma de óxido, conforme a análise química. Os erros são divididos entre as fases envolvidas (FABBRI et al., 1989).

O método numérico da UFSC, que partiu dos mesmos princípios, baseia-se na resolução de sistemas lineares, formado a partir das análises quantitativa dos argilominerais, onde a equação linear de cada linha corresponde a um elemento presente em uma das fases detectadas por DRX e cada coluna do sistema linear significa a fase propriamente dita (COELHO, 2002). Com base nas informações da FRX e na composição teórica de cada fase, calcula-se a fração em massa para cada óxido por meio de sua massa atômica, depois se calcula a fração em massa para cada elemento pertencente ao óxido, também por meio de sua massa atômica (VARELA, 2005). Neste sentido, quando o resultado

determinado pela análise química for menor adiciona-se a esse total uma fase denominada “acessório” completando 100% (COELHO, 2002). A diferença entre o método IRTEC e o da UFSC está no valor de Z , que neste último não é pré-estabelecido e propõe a resolução dos sistemas por métodos numéricos.

Uma das desvantagens desses métodos é, que muitas vezes os sistemas envolvendo fases argilosas, são do tipo sobredeterminados, ou seja, sistemas lineares que apresentam mais linhas que colunas (mais fases que óxidos). Além disso, duas ou mais fases podem possuir a mesma composição teórica. Essas desvantagens dificultam a sua resolução do sistema e consequentemente a quantificação das fases (KNISS, 2005).

2.4.4 Método de Rietveld

2.4.4.1 Fundamentos do Método

O método de Rietveld foi concebido em 1969 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou de nêutrons, por pó.

Embora as potencialidades do método estivessem evidentes, apenas mais tarde, em 1989 num *workshop* sobre o método Rietveld, na Holanda, em homenagem aos 20 anos da publicação do seu trabalho, Young editou um livro intitulado: *The Rietveld Method*. Foi nesta época que o método ganhou credibilidade (RIETVELD, 1967; PAIVA SANTOS, 2009).

Posteriormente, o método passou a ser empregado em refinamentos de estrutura com dados de difração de raios X, na quantificação de fases cristalinas e do teor total de amorfos presentes em misturas de minerais (ALVES et al., 2008).

De um modo geral, o termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração que seja o mais próximo do observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante (RIETVELD, 1969; PAIVA SANTOS, 2009). O refinamento consiste em determinar as propriedades cristalográficas do material em análise, como por exemplo, as dimensões da célula unitária, partindo-se de valores os mais próximos possíveis.

A maneira encontrada por Rietveld para refinamento de estruturas e quantificações de fases é por comparação do espectro real de uma

amostra (observado) com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases (calculado). A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças entre as intensidades encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por (YOUNG et al., 1995):

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (10)$$

onde: $W_i = \frac{1}{y_i}$ representa a intensidade observada no i enésimo passo;

y_i representa a intensidade observada, e y_{ci} a intensidade calculada.

No início, Rietveld refinava os parâmetros relacionados com a forma do pico, estrutura cristalina, tendo como observações as intensidades individuais de cada passo (y_i). Nesta época, a intensidade integrada só era usada para picos bem resolvidos, a largura a meia altura era mantida fixa e a função de Gauss era usada para modelar a forma dos picos (RIETVELD, 1967).

Para a utilização do método, é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. Dessa forma, os requisitos básicos para o refinamento pelo método Rietveld são: medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e um modelo que descreva a forma, a largura e os erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg, além de uma amostra minuciosamente preparada e características conhecidas (PAIVA SANTOS, 1990; SCARDI & MITTEMEIJER, 2004). Mas esse não é um problema exclusivo do método de Rietveld, pois esse cuidado permanece em todos os métodos existentes. A solução é tratar as amostras de forma adequada para evitar as correções.

2.4.4.2 Abordagem Matemática do Método

O espalhamento causado pelos elétrons na célula unitária resulta em uma função de interferência complexa. A amplitude total do feixe espalhado é a soma das contribuições de todos os elétrons, ou seja, é proporcional a Z (número atômico). Esses valores de espalhamento são a amplitude normalizada do número de elétrons envolvidos para o ângulo $\theta=0$ e são os fatores de espalhamento atômico. No caso dos

feixes espalhados na direção da incidência $\theta=0$, os raios estão em fase e a amplitude é a somada. A medida dessas diferenças de fase é contida em um fator exponencial que define a mudança de amplitude em função das posições dos átomos. A combinação desse fator de fase e do fator de espalhamento atômico resulta no fator de estrutura (RIETVELD, 1967; PAIVA SANTOS, 1990; MOORE & REYNOLDS, 1997).

O valor do fator de estrutura quando a lei de Bragg é satisfeita para um determinado conjunto de planos é representado pela equação (11), que expressa o fator de estrutura para uma reflexão hkl , da forma mais simples e mais útil (WARREN, 1990):

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (11)$$

onde: f_n = fator de espalhamento para o átomo n ; x_n , y_n , z_n = coordenadas de posição do n -ésimo átomo e h , k , l = índice de Miller.

Logo, o fator de estrutura é uma função de onda de raios X refletida no plano (hkl) de uma célula unitária do cristal. O módulo do fator de estrutura fornece a razão da amplitude entre a radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma célula unitária e a radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições.

2.4.4.3 Cálculo da intensidade em cada ponto

Os ajustes de posição de picos realizados quando se aplica o método de Rietveld ao tratamento dos dados da difração dependem da intensidade dos picos em cada ponto. Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade y_i , que é observada em qualquer ponto arbitrário i no padrão e as intensidades calculadas y_{ci} são determinadas pela equação (YOUNG et al., 1998):

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{bi} \quad (12)$$

onde: S é o fator de escala; k representa o índice de Miller, h, k, l , para a reflexão de Bragg; L_k representa os fatores de polarização, Lorentz e de multiplicidade da reflexão k , F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg; ϕ é a função perfil de reflexão e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo da i -ésima interação.

Segundo PAIVA SANTOS (2009), essa equação considera a superposição de picos que é muito comum, veja que a somatória envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Entretanto, também é comum a presença de mais de uma fase, e logo, a intensidade de um ponto pode ter a contribuição de picos superpostos pertencentes à várias fases. Sendo assim, a modelagem matemática atualmente usada no método Rietveld, envolve a somatória de todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Assim a intensidade calculada y_{ci} para cada ponto, durante o refinamento é dada por (DINNEBIER e BILLINGE, 2008):

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi} a_{h\phi} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (13)$$

onde: ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i, S é o fator de escala, J_h é de multiplicidade da reflexão h , L_{p_h} é o fator de polarização e de Lorentz, F_h é o fator de estrutura; G_{hi} e a_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil do pico e função assimetria do pico no i^o ponto, P_h é a função para correção da orientação preferencial, y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo do i^o ponto e o índice t refere-se às fases Φ .

Mencionado na equação da intensidade, o fator de multiplicidade J_h corresponde ao número de planos (hkl) que, por serem cristalograficamente equivalentes, têm seus picos de difração situados em um mesmo valor de 2θ .

2.4.4.4 Fator rugosidade superficial

Observa-se que a correção da rugosidade superficial está fora de todas as somatórias da equação (13), pois as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade deve ser tratada como uma característica da amostra e não da fase. No entanto, existe uma grande correlação entre a rugosidade superficial e os deslocamentos atômicos nos refinamentos de Rietveld. Essas duas funções estão implementadas nos programas DBWS, GSAS e TOPAS (DINNEBIER & BILLINGE, 2008; PAIVA SANTOS, 2009).

O efeito da vibração atômica sobre o espalhamento atômico (e consequentemente sobre as intensidades dos picos de Bragg), e os efeitos da rugosidade superficial sobre as intensidades relativas dos picos de Bragg, variam com $\sin \theta$ de acordo com a expressão:

$$I = C^{-Df(\sin\theta)} \quad (14)$$

onde os valores da equação representam:

-Para a rugosidade superficial C é uma variável, D é uma variável positiva e $f(\sin)$ é $1/\sin \theta$.

-Para o fator de espalhamento (equação 11), C é o f_{jo} , D é o

deslocamento atômico isotrópico B_j e $f(\sin \theta)$ é $(\sin \frac{\theta}{\lambda})^2$

$$f_j = f_{jo}^{-B_j(\sin \frac{\theta}{\lambda})^2} \quad (15)$$

representa o fator de espalhamento e B_j é o deslocamento do átomo j e f_{jo} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso.

A diferença entre os dois casos é que, enquanto para a rugosidade o efeito é a diminuição da intensidade a baixo $\sin \theta$ e para o fator de espalhamento o efeito é a diminuição da intensidade a alto $\sin \theta$. Ou seja, quanto mais altos os valores de deslocamento do átomo, menores são as intensidades a alto ângulo. E quanto mais alta a rugosidade, mais baixo são as intensidade a baixo ângulo, e vice-versa.

Imagine-se um refinamento realizado com dados de uma amostra com rugosidade superficial relevante. Se o efeito da rugosidade superficial não estiver sendo considerado no refinamento, então o deslocamento atômico B_j irá convergir para um valor muito baixo (ou até mesmo negativo), de modo a aumentar a intensidade a alto ângulo (SCARDI & MITTEMEIJER, 2004; PAIVA SANTOS, 2009).

Nesse contexto, é preferível manter o B_j com o valor negativo, tendo em vista que as posições atômicas irão convergir para valores razoáveis, com distâncias e ângulos interatômicos com significado físico. Em qualquer caso, tanto mantendo B_j fixo em um valor razoável, quanto deixá-lo refinar, o fator de escala também terá seu valor diminuído. Isso é particularmente problemático se o objetivo do refinamento é a análise quantitativa de fases (DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

2.4.4.5 Fator de escala

O fator de escala S_ϕ é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fase, onde a fração de cada fase é dada pela equação:

$$S_\phi = \frac{C \sigma_\phi V_{c\phi}^2}{\rho_\phi} \quad (16)$$

onde: C é a constante que depende das condições experimentais; σ_ϕ é a densidade real da amostra na fase Φ ; $V_{c\phi}$ é o volume da célula unitária na fase Φ ; v é o volume da amostra atingida pelos raios X e ρ_ϕ é a densidade teórica da amostra (PAIVA SANTOS, 2009).

2.4.4.6 Fator de polarização e de Lorentz

O fator de polarização é uma função de correção que serve para corrigir a polarização causada pela passagem dos raios X na amostra quando a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas (KLUG & ALEXANDER, 1974). Este efeito provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de Bragg.

O fator de correção Lorentz é utilizado para corrigir o efeito decorrente da divergência do feixe de raios X incidente e a monocromatização parcial. Este efeito pode favorecer a reflexão de um determinado plano.

A combinação desses dois fatores é representada pela equação (DINNEBIER & BILLINGE, 2008):

$$LP_{(hkl)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (17)$$

2.4.4.7 Fator de estrutura

É a função resultante de todas as ondas dos raios X espalhadas por todos os átomos da célula unitária, definida pela equação (10). Multiplicando-se f_n , o fator de espalhamento atômico, pelo seu complexo conjugado, obtêm-se $|F_2|$, que fornece a intensidade do feixe

difratado por todos os átomos da célula unitária numa mesma direção, conforme a lei de Bragg (DINNEBIER & BILLINGE, 2008; PAIVA SANTOS, 2009).

O fator de estrutura também pode ser representado pela equação:

$$F_h = A_h + iB_h \quad (18)$$

$$\text{onde : } A_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \cos[2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (19)$$

e

$$B_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \sin[2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (20)$$

sendo Σ_j a somatória sobre todos os átomos da unidade assimétrica e Σ_r a somatória sobre todas as M posições equivalentes gerais.

2.4.4.8 Fator de perfil do pico e função assimetria

Modelos de funções de perfil que simulam a intensidade em cada ponto pelo método de Rietveld descrevem os fatores que alargam as reflexões de Bragg, tais como o tamanho do cristalito e as deformações e tensões cristalinas. Os efeitos destas variáveis na forma do padrão XRD são modelados por convolução de uma função gaussiana com uma função lorentziana que resulta na função de Voigt. Porém, essa função serve adequadamente para se ajustar um pico de Bragg, se não existe uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito e/ou de microdeformação (SCARDI & MITTEMEIJER, 2004).

Entretanto, essa não é a situação corriqueira em materiais analisados, ou seja, os cristalitos são normalmente distribuídos em uma faixa de tamanhos, de forma que o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função de Voigt, mas por uma convolução de mais de uma função de Voigt (ou pseudo-Voigt) com largura a meia altura para descrever as características físicas. PAIVA SANTOS (2009) aponta esse problema ainda aberto para novas ideias, pois ajustar o perfil com mais de uma função se torna praticamente impossível devido às grandes correlações entre os parâmetros.

Dessa forma, deve-se ter uma função para descrever a forma geral, outra para os efeitos das características físicas da amostra, outra

para os efeitos da anisotropia dessas mesmas características físicas, outra para descrever o alargamento experimental, etc.

Atualmente, as funções mais comuns são: de Gauss, Lorentz, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

A função Pseudo-Voigt, (PV) é uma aproximação analítica da função de Voigt, que por sua vez é o produto da convolução de uma função gaussiana e de uma função lorentziana (YOUNG, 1995; PAIVA-SANTOS, 2009). Esta tem a seguinte forma:

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (21)$$

onde: η , L e G são respectivamente a fração lorentziana, a função de Lorentz e a função de Gauss.

Na função PV as características físicas da amostra são: tamanho do cristalino, microdeformações de rede e falhas de empilhamento que resulta no alargamento da largura a meia altura total. Sendo que a largura completa à meia altura do pico H (*FWHM- Full Width at Half Maximum*) varia com 2θ devido tanto às condições experimentais quanto às características físicas das amostras. Na equação (18), esse alargamento é definido pela fórmula de Caglioti et al. (1958) (YOUNG,1995):

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (22)$$

2.4.4.9 Fator de orientação preferencial

A teoria da difração assume que os cristais da amostra em análise encontram-se aleatoriamente orientados no porta-amostra. Tal fato seria real se todos os minerais apresentassem cristais esféricos. Todavia, como muitos cristais não apresentam esse formato, raramente eles não se encontram com certo grau de orientação. A caulinita, por exemplo, apresenta cristais com formato de lâminas, as quais tendem a se dispor no porta-amostra à semelhança de folhas de papel. Desse modo, a difração tende a ocorrer preferencialmente em certos planos como o (001).

Durante o tratamento dos dados de difração com o método de Rietveld, pode-se constatar a presença de efeitos de orientação preferencial ao se observar que a intensidade medida em um plano do tipo (001) é significativamente maior que a intensidade calculada para esse plano. Em casos extremos de orientação preferencial, a linha de

difração teoricamente mais intensa do mineral pode não ser observada devido ao fato do plano cristalográfico em questão não ter a oportunidade de difratar; similarmente, os cristais podem estar orientados de modo que apenas os planos (001) difratam, sendo as outras reflexões inoperantes (ALVES et al., 2005).

Existem alguns procedimentos de cálculo para a correção da orientação preferencial, dentre eles, o mais clássico é descrito por de March Dollase (1986) equação (19). Sua principal vantagem é compensar corretamente o aumento da intensidade de uma reflexão com a redução das outras intensidades (SCARDI & MITTEMEIJER, 2004).

$$P_k = [r_1 \cos^2 \alpha_k + (1/r_1 \sin^2 \alpha_k)]^{-3/2} \quad (23)$$

onde: P_k é o parâmetro calculado; α_k é o ângulo entre o plano (hkl) e o vetor de orientação preferencial e r_1 é o parâmetro de refinamento, indicador do grau de orientação preferencial.

Alves et al., (2005) comenta o caso de cristais planares como a caulinita, onde valores de r_1 iguais a 0,5 indicam forte orientação preferencial, à medida que os valores de r_1 aumentam a orientação preferencial diminui. Quando $r_1 = 1$, não há orientação preferencial, nesse caso, as partículas apresentam uma distribuição de planos cristalográficos semelhantes a que teriam caso fossem esféricas.

2.4.4.10 Fator radiação de fundo

Outros modelos significativos foram enquadrados no método Rietveld, como o uso de polinômios de alta ordem, para o ajuste da radiação de fundo. A radiação de fundo é consequência de vários fatores como: fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta-amostra (DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

O refinamento da radiação de fundo é baseado na física do fenômeno, incluindo componentes amorfos. Essa é outra forte motivação para a implementação da função, a potencialidade na descrição das irregularidades causadas por este material (PAIVA SANTOS, 2009), além da contribuição do espalhamento difuso termal (TDS). Uma função bastante utilizada é uma função polinomial de 5ª ordem (YOUNG, 1995):

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (24)$$

Nesse polinômio os coeficientes B_m são refináveis e BKPOS deve ser especificado pelo usuário.

Diante do exposto conclui-se que durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros P envolve os parâmetros para se calcular a intensidade. Assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_{ci} a qual é comparada com a intensidade observada y_i . Variações nos parâmetros podem causar alterações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O método de Rietveld procura variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada por ele $(y_i - y_{ci})^2$ atinja a mínima. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela (equação 10), chamada função minimização.

A teoria do método de mínimos quadrados requer que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Como se pode notar pela equação (12), que as intensidades variam de forma não linear com os parâmetros. Procura-se linearizá-la desenvolvendo em série de Taylor e eliminando os termos acima da primeira ordem. O desenvolvimento na série de Taylor é feito em torno de um conjunto de parâmetros, os quais devem ser próximos ao real. Com a função minimização linearizada, obtém-se o mínimo de S derivando-a com relação a cada parâmetro e igualando a zero. Assim (DINNEBIER & BILLINGE, 2008):

$$\frac{\partial S}{\partial P_j} = 0 \quad (25)$$

Uma equação será criada para cada parâmetro refinado e então será montado um sistema de m equações e n parâmetros. Resolve-se o sistema e novos valores para os parâmetros do conjunto P será gerado. Esse novo conjunto de parâmetros será usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida (PAIVA SANTOS, 2009).

Percebe-se que uma quantidade exorbitante de cálculos é realizada pelo método de Rietveld, tornando indispensável a aplicação de recursos computacionais escritos para este fim. Existem atualmente vários programas dedicados a ele, cada um incorpora uma gama de fórmulas pré-definidas, necessárias para implementação do método.

2.4.4.11 Principais Parâmetros de Refinamento

Diante do que foi exposto anteriormente, pode-se dizer que através de uma base de dados e posterior entrada dos dados teóricos no programa, segue-se a etapa de refinamento dos parâmetros experimentais.

Durante a utilização do método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Estes parâmetros são resumidamente apresentados (DINNEBIER & BILLINGE, 2008; GOBBO, 2009) a seguir:

- a- Fator de escala: refere-se à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado. O refinamento do fator de escala está relacionado diretamente com a quantidade de fase;
- b- Linha de base (*background*): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre os pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, que fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas;
- c- Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, da Lorentziana e a equação que corrige a assimetria. A largura está relacionada com o tamanho de cristalino e a posição dos picos tem relação com as características de célula;
- d- Parâmetros de célula: os parâmetros de célula podem ser corrigidos pela Lei de Bragg, onde a distância interplanar dos sucessivos planos do cristal (d) está relacionada aos índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de cela (a , b , c , α , β , γ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da célula e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na

- discrepância dos valores de (d) são manipulados conjuntamente com os das intensidades;
- e- Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.
 - f- Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.
 - g- Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra. Trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

2.4.4.12 Programas Computacionais

No decorrer das últimas três décadas, a versão computacional do programa originalmente desenvolvido por Rietveld (1969) foi extensamente modificada.

O programa DBWS, provavelmente, foi o mais amplamente distribuído para o método de Rietveld até 1995. O programa GSAS (*General Structure Analysis System*), desenvolvido por Larson e Von Dreele (1988) no *Los Alamos National Laboratory*, apresenta grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de pó, como para difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização (YOUNG et al., 1995).

Os programas comerciais disponíveis se referem normalmente a fornecedores de equipamentos de difração de raios X. Os mais conhecidos são o *HighScore Plus* (da Panalytical), o *Topas* (da Bruker AXS GmbH, Alemanha) e o Siroquant (do CSIRO, centro de pesquisas em Brisbane, Austrália).

Existem os conhecidos programas acadêmicos, como: GSAS (americano), MAUD (italiano) e o FullProf (francês) que são uma versão similar aos comerciais, e a principal diferença está na sua interface não muito amigável.

O método de Rietveld não é um programa. Os programas são para realizar os cálculos requeridos pelo método. O usuário precisa estar capacitado a interpretar os resultados do refinamento, e isso é independente do programa que está sendo usado para os cálculos. Isso requer conhecimento de cristalografia estrutural (cristaloquímica) e de

difração de raios X por pó. O quanto esse conhecimento é requerido, depende da aplicação que se fará do método.

Sugere-se que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e, posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento é essencial que sejam observadas as diferenças entre os espectros do padrão calculado e observados, buscando detectar problemas de ajustes de background e também irregularidades do perfil de pico (YOUNG, 1995). Outros autores também ressaltam a importância do controle gráfico de refinamento.

Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta.

2.4.4.13 Indicadores estatísticos do refinamento

É uma medida estatística que indica a qualidade do ajuste. É aferida através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório (DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

Existem diferentes índices para se julgar a qualidade do ajuste, dentre eles destacam-se:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right]^{1/2} \quad (26)$$

Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo, isto é, se a função minimização atingiu o valor mínimo. Nota-se que o numerador dessa equação é exatamente a função minimização (equação 10). Se R_{wp} está diminuindo, a cada ciclo, indica que o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se R_{wp} está aumentando, algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real. Então o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada, pelo usuário.

O valor estatisticamente esperado para o R_{wp} é a chamada adequação do ajuste (*goodness of fit*) (YOUNG et al., 1995; DINNEBIER & BILLINGE, 2008) representado por S_{Gof} :

$$S_{Gof} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (27)$$

onde: S_{Gof} deve estar próximo de 1.0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} e é dado por:

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{N - P}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right]^{1/2} \quad (28)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados.

Em geral, valores de $S_{Gof} < 1$ indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores de $S_{Gof} > 1,5$ indicam inadequação do modelo ou a existência de mínimo local (YOUNG, 1995).

Esses índices fornecem subsídios ao usuário para julgar a qualidade do refinamento. Entretanto, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina, e sim, apenas com o perfil do difratograma.

Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, utiliza-se R_{Bragg} , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, de acordo com:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{i=1}^N |y_i - y_{ci}|}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (29)$$

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o

índice que também se deve observar ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

2.4.4.14 Quantificação Mineralógica

A teoria envolvida na descrição da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld difere das teorias aplicadas nas análises por métodos tradicionais, que são baseados na integração da intensidade dos picos característicos da cada fase. O método de Rietveld considera as intensidades de todo o difratograma, as intensidades de todas as fases cristalinas presentes no intervalo angular (2θ). A ideia é ajustar o difratograma observado a um perfil, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala (ver equação 12) para cada fase.

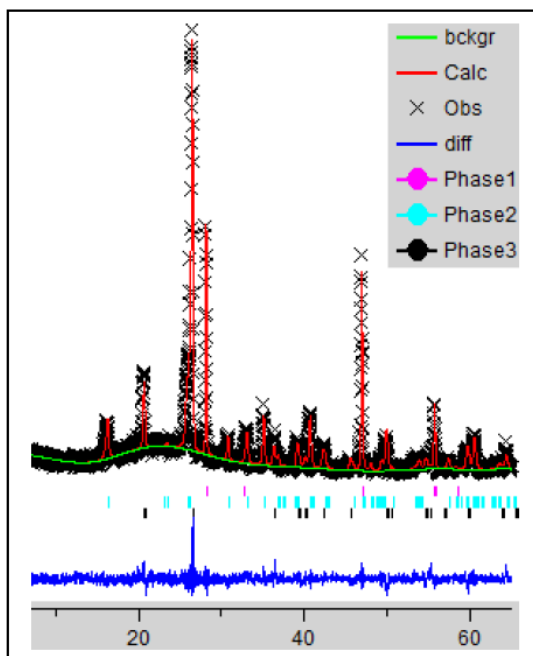
Iniciou-se a aplicação do método de Rietveld com o programa DBWS, em 1994, que calculava a proporção em massa de cada fase presente na amostra, mas apenas se essas fases fossem cristalinas (YOUNG et al., 1995) e um inconveniente é a interface.

Em seguida, essa versão foi alterada à subrotina do programa para calcular a massa da cela unitária (massa da fórmula unitária X número de fórmula unitária por cela unitária) antes de cada cálculo da análise quantitativa de fases. E a grande vantagem é que foi incluída a Tabela de massas atômicas, em função desta nova formulação.

Aplicando-se o método de Rietveld com o uso dos softwares GSAS, DBWS, SIROQUANT, TOPAS e outros, são várias as fases que podem ser quantificadas. Isso é importante para análise quantitativa de fases, principalmente quando se trabalha com materiais cerâmicos, onde se pode ter um grande número de fases. No entanto deve-se tomar cuidado, quanto maior o número de fases, melhor devem ser os dados e os cuidados no refinamento (PAIVA SANTOS, 2009; GOBBO, 2009).

Para realizar o refinamento são necessários arquivos de entrada, como: dados da difração de raios X da amostra; dados cristalográficos teóricos das fases cristalinas identificadas e um padrão de referência do difratômetro que será rodado as amostras. Realizam-se os refinamentos por etapas, analisando-se cada resultado, através dos índices estatísticos (R_{pw} , χ^2 e avaliação gráfica da diferença) (DINNEBIER & BILLINGE, 2008;). Essa diferença é minimizada à medida que o modelo teórico aproxima-se das características da estrutura (YOUNG, 1995) Figura 9.

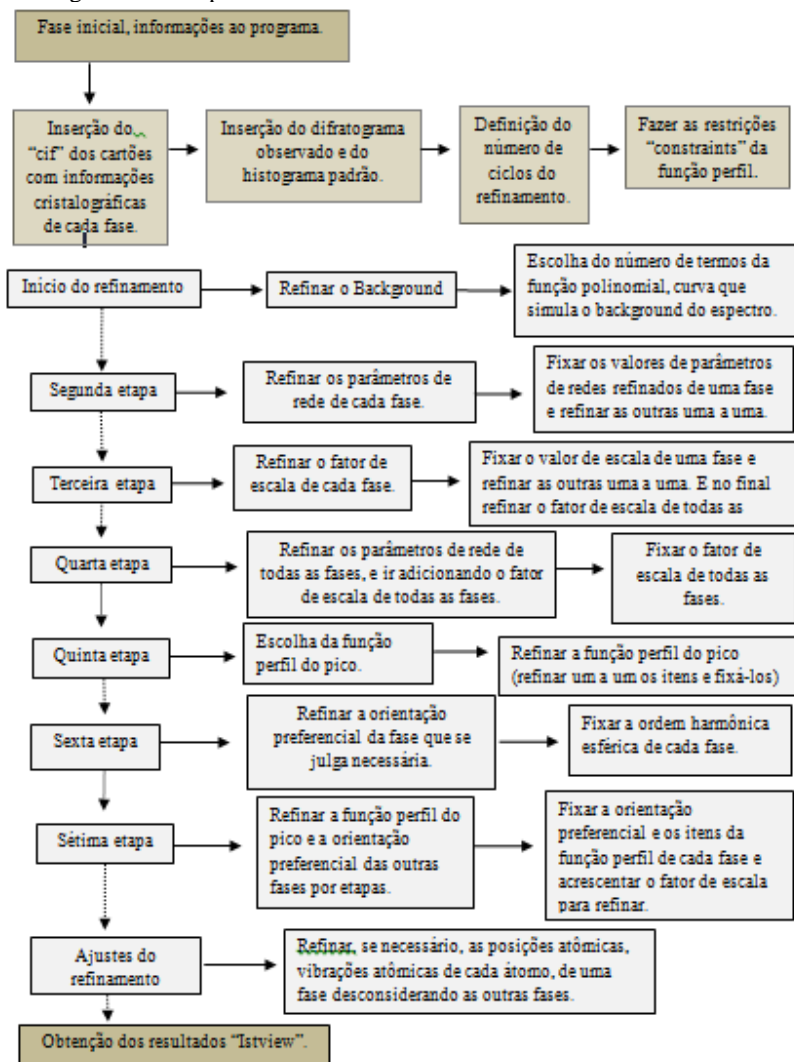
Figura 9: Os resultados do refinamento (método Rietveld) usando o programa GSAS/EXPGUI com os dados obtidos a partir da análise de difração de raios X da amostra AI calcinada a 1180 °C – 120min.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Apresentam-se as etapas de um refinamento (Figura 10) utilizando o software GSAS (LARSON & VON DREELE, 2000), em conjunto com sua interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). O fluxograma esboça os procedimentos que devem ser utilizados, o qual pode ter variações para se adaptar às características da amostra e objetivos da análise.

Figura 10: Fluxograma das etapas do refinamento usando o software GSAS.



Fonte: Desenvolvido pela autora

3 EFEITO DO PORTA-AMOSTRA NA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL EM PÓS DE ARGILOMINERAIS

3.1 INTRODUÇÃO

O método de Rietveld é usado no refinamento das estruturas cristalinas dos materiais na forma de pó, a partir das informações de difração de raios X ou de nêutrons (RIETVELD, 1967; YOUNG, 1995). Para a otimização desse método, necessita-se conhecer a estrutura das fases da amostra, obtendo-se dados difratométricos de boa qualidade (PAIVA SANTOS, 1990; DÍAZ et al., 2006). Portanto, os requisitos básicos para o refinamento pelo método Rietveld são as medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , que partem de uma amostra minuciosamente preparada, além da técnica de difração usada.

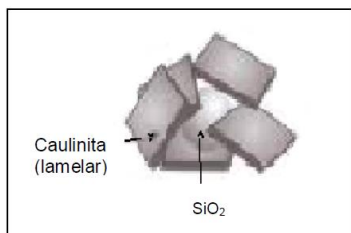
Para se obter bons dados com um difratômetro em pó convencional é importante que as intensidades relativas dos ângulos (2θ) estejam corretas e que a amostra tenha sido preparada sem orientação preferencial, sendo este último um dos maiores problemas nestas análises, visto que a teoria da difração de raios X pressupõe que os cristais da amostra em análise encontram-se desorientados no porta-amostra (KLUG & ALEXANDER, 1974; MOORE & REYNOLDS, 1997). Tal fato só é possível se todos os minerais apresentassem razão de aspecto um, formato esférico. Porém, a maioria das partículas cristalinas não apresentam esse formato. Os argilominerais, por exemplo, possuem partículas de formato lamelar, o que potencializa a orientação preferencial (SOUZA SANTOS, 1989; BAKER et al., 1993; REED, 1995). Dessa forma, a difração tende a ocorrer preferencialmente em certos planos e muitas vezes os picos de baixa intensidade não são observados, o que dificulta encontrar um modelo estrutural de partida, necessário para aplicação do método de Rietveld (DOLLASE, 1986; YOUNG et al., 1998; OTTNER et al., 2000; CORRÊA et al. 2008). Consequentemente, a quantificação das fases presentes na amostra, é prejudicada, pois as análises quantitativas são baseadas no fato de que as intensidades dos picos de uma fase dependem da sua concentração na amostra (HILL & HOWARD, 1987; YOUNG, 1995; TENORIO CAVALCANTE et al., 2004).

Embora os softwares apresentem algoritmos para a correção matemática da orientação preferencial, muitas vezes tal abordagem não apresenta resultados satisfatórios. Assim, sugere-se a adoção conjunta de procedimentos de preparo de amostras que minimizem esse problema

(ALCOBÉ, 2006; MORRIS et al., 1977; ALEXANDER et al., 1978; SMITH et al., 1979).

Nesse sentido, existem procedimentos de preparação de amostra para melhorar e/ou evitar a orientação preferencial. O primeiro “*Disordering Spherical Amorphous Particles*” trata-se de uma mistura com partículas amorfas (partículas de formas esféricas), geralmente de 10-15% em peso, objetivando desorientar as partículas lamelares da amostra (Figura 11) (YOUNG et al., 1998; ALCOBÉ, 2006).

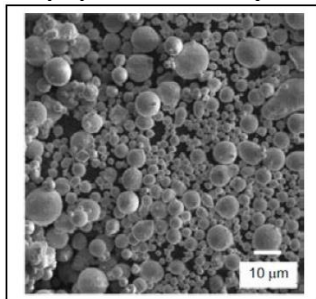
Figura 11: Técnica *Disordering Spherical Amorphous Particles*



Fonte: DÍAZ et al., 2006.

Outro método é o sistema “*Encapsulating by Spray Drying*” (HILL & HOWARD, 1987). A finalidade do procedimento é pulverizar uma suspensão, através de um aerógrafo conectado a um compressor, para o interior de um cilindro aquecido. Ao ser depositada na parte superior do cilindro, a amostra pulverizada é seca ao longo de sua trajetória interna (ALEXANDER et al., 1978; ALVES et al., 2005). O material resulta em pequenos aglomerados esféricos (Figura 12). Esse procedimento não é muito comum, necessita de vários equipamentos e muita mão de obra (DÍAZ et al., 2006).

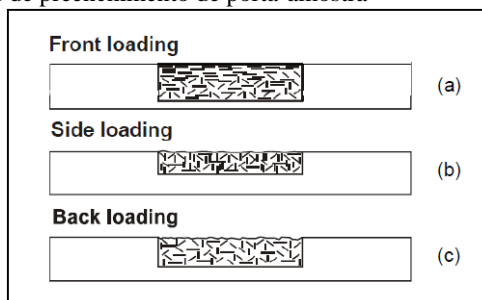
Figura 12: Aspecto de material preparado com *Encapsulating by Spray Drying*



Fonte: ALVES et al., 2005.

Entre os métodos de preparação de amostras, usualmente empregados para leituras das DRX com argilominerais, destacam-se “*Front loading*”, onde a carga é depositada pela frente (conhecido como porta-amostra tradicional), o “*Side loading*”, em que a carga é depositada pela lateral (chamado de porta-amostra lateral) e o “*Back loading*”, onde a carga é depositada por trás (porta-amostra invertido) (ALCOBÉ, 2006; BUHRKE et al., 1998) (Figura 13):

Figura 13: Modelos de preenchimento de porta-amostra



Fonte: BUHRKE et al., 1998.

Para obter-se bons dados de difração de raios X, os pós das amostras devem apresentar cristais desorientados e em número suficiente. Visando-se atingir essas condições, esta pesquisa busca entre os modelos de porta-amostra, o mais adequado para minimizar o problema de orientação preferencial em argilominerais, tendo-se com referência as intensidades dos picos da caulinita (Drits & Kashaeva, 1960) (cartão 27713) (ICSD).

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Materiais

Para a realização do trabalho foram selecionadas as seguintes matérias-primas: caulim beneficiado (CB, Caulisa). As amostras foram desagregadas manualmente em almofariz e pistilo de ágata, em seguida foram passantes em malha 74 μm . Determinou-se a composição química das amostras (CB) via espectrometria de fluorescência de raios X (FRX, Panalytical, PW 2400).

3.2.2. Difração de Raios X e Porta-amstras

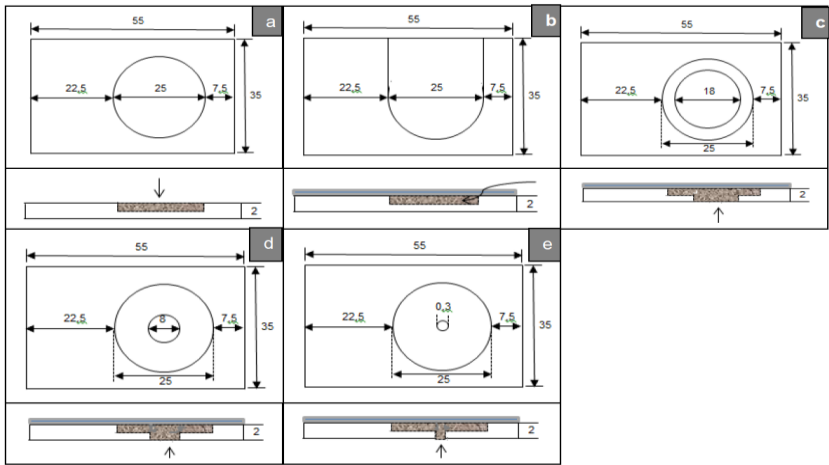
Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos (Shimadzu, XRD 6000) com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 30kV e corrente de 30 mA, filtro de níquel e leitura entre 10° a 30° (2θ), velocidade $0,02^\circ/\text{s}$.

Foram empregados cinco modelos de porta-amstras usinados em alumínio. No “*Front loading*”, o convencional (Figura 14a), se deposita o pó na cavidade central e para conseguir uma superfície plana, pressiona-se a amostra com uma placa de vidro, o que pode favorecer a orientação preferencial. No “*Side loading holder*”, chamado de porta-amostra lateral (Figura 14b), para se por o pó, fixa-se uma lâmina de vidro na superfície do porta-amostra e vira-se com a lateral voltada para cima, depositando-se o material por essa pequena abertura com cuidado. Dessa forma, não se pressiona tanto a amostra evitando a possibilidade de orientação preferencial. No “*Back loading*”, denominado porta-amostra invertido (Figura 14c), para depositar a amostra, cobre-se com uma lâmina de vidro a parte superior do porta-amostra, sendo necessário invertê-lo para colocar o pó pela cavidade central do fundo. Com o intuito de conseguir uma superfície plana e da altura do porta-amostra, é necessário pressionar a amostra no fundo com uma placa de vidro, antes de invertê-la novamente para colocar no difratômetro. Neste modelo construíram-se três porta-amstras (Figura 14c, 14d, 14e), diferindo-se apenas pela dimensão do orifício central do fundo.

3.2.3. Planejamento Experimental

A Tabela 4 mostra o detalhamento do planejamento experimental realizado. Para averiguar se existem diferenças entre as intensidades dos planos em função do modelo de porta-amostra adotado, realizaram-se procedimentos de replicação do pó. A cada leitura, a amostra foi retirada do porta-amostra, dispersada e novamente recolocada no outro porta-amostra, e assim sucessivamente.

Figura 14: Vista superior dos modelos dos porta-amstras na parte inferior, vista lateral, indicando o sentido do preenchimento. (a) convencional; (b) com abertura lateral; (c) invertido A; (d) invertido B; (e) invertido C.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Tabela 4 - Corridas experimentais com os modelos dos porta-amstras.

Corrida	Modelo de porta-amostra
1	Convencional
2	Com abertura lateral
3	Invertido A
4	Invertido B
5	Invertido C

Fonte: Desenvolvido pela autora

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Caracterização da Matéria-Prima

A Tabela 5 apresenta a composição química do caulim utilizado nesta pesquisa. Observa-se que composição do caulim sugere elevado teor de caulinita ~99% (segundo análise racional).

Tabela 5 - Análise química (FRX) das amostras de caulim beneficiado.

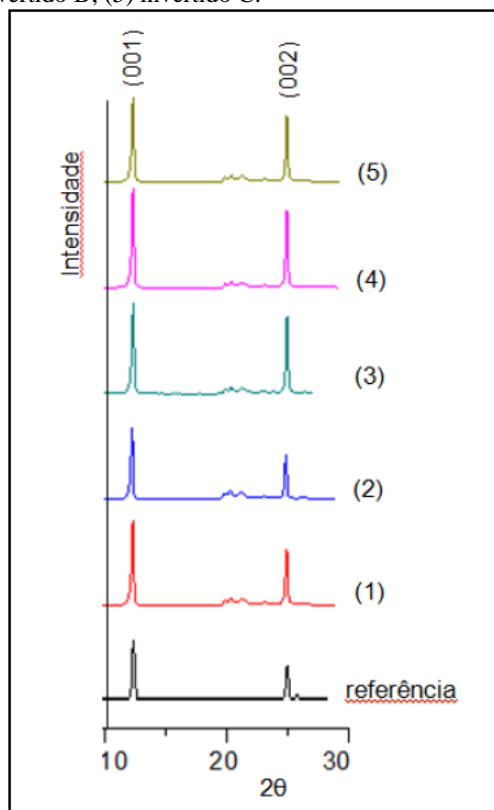
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	P.F.
CB	39,14	45,71	0,66	0,05	< 0,01	< 0,01	0,11	0,07	0,07	0,26	13,92

Fonte: Desenvolvido pela autora

3.3.2. Intensidade dos Picos da Amostra nas Corridas Experimentais

Observa-se na Figura 15, que a posição dos ângulos 2θ coincide, e as diferenças estão nas intensidades. No difratograma de referência há uma grande diferença entre as intensidades das reflexões (001) e (002).

Figura 15: Difratogramas da caulinita referência (cartão ICSD 27713) e dos modelos de porta-amostras: (1) convencional; (2) com abertura lateral; (3) invertido A; (4) invertido B; (5) invertido C.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Fez-se o registro da intensidade dos dois planos mais difratados em cada corrida, apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Intensidades das reflexões (001) e (002), das DRX nas corridas experimentais.

Corrida Experimental	(001) (cps)	(002) (cps)	Proporção do (002) em relação ao (001)
1	16749	14407	86%
2	10659	5509	52%
3	13338	11455	86%
4	14553	11541	79%
5	12838	9863	77%
Caulinita 27713	3708	2070	56%

Fonte: Desenvolvido pela autora

Na 1^a corrida, onde se utilizou o porta-amostra convencional, observa-se na Tabela 6, uma pequena diferença entre as intensidades dos planos (001) e (002). A intensidade do plano (002) representa 86% do plano (001). Na 2^a corrida, quando se usou o porta-amostra com abertura lateral, nota-se uma maior diferença entre as intensidades, a reflexão (002) representa 52% da (001). Na 3^a corrida, onde se adotou o porta-amostra invertido A, a intensidade do plano (002) corresponde a 86% do (001). E nas duas últimas corridas, onde se empregou o modelo invertido B e C, observa-se que a intensidade da reflexão (002) representa respectivamente 79% e 77% da (001).

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

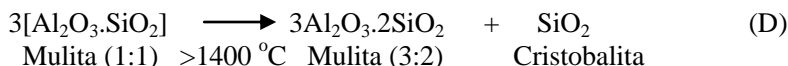
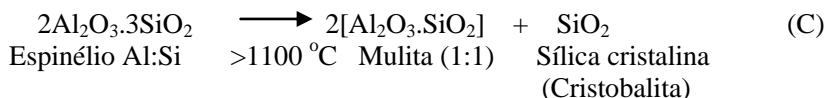
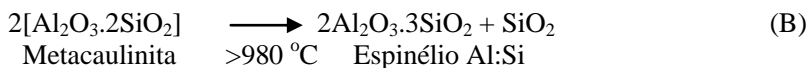
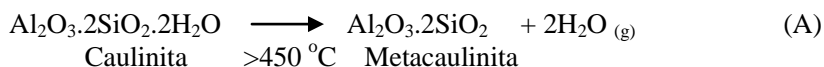
O objetivo dessa pesquisa foi minimizar o problema de orientação preferencial, buscando entre os modelos de porta-amostra empregados na DRX, o mais adequado para preparação dos pós de amostras com argilominerais. Tomou-se como referência as intensidades dos planos da caulinita de (DRITS e KASHAEV, 1960) (cartão 27713) , considerando-se que nesta, o plano (002) representa 56% da intensidade do plano (001). Sendo assim, a proporção mais próxima (52%) foi quando se adotou o modelo do porta-amostra com abertura lateral, “*Side loading*”.

Com base nesta constatação, decidiu-se adotar o porta-amostra com abertura lateral para preparação das amostras nesta pesquisa e sugere-se como uso para amostras argilosas.

4 ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA CRISTALINIDADE DE MULITA EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TERMICO

4.1 INTRODUÇÃO

O caulim tem mostrado ser uma interessante matéria-prima para a obtenção de mulita em cerâmicas estruturais e avançadas, podendo ainda ser aplicado em materiais refratários (GEROTT et al., 2000; SAHNOUNE et al., 2008; OLIVEIRA & HOTZA, 2011). O caulim contém caulinita como principal fase mineral (SOUZA SANTOS, 1989; PTACEK et al., 2011). Convém destacar que a caulinita passa por uma série de transformações de fases minerais, (BRINDLEY & NAKAHIRA, 1959; GEROTT et al., 2000; CARNEIRO, et al., 2003; PTACEK et al., 2011; GASPARINI et al., 2013). As principais mudanças estruturais que ocorrem durante o aquecimento da caulinita começam em torno de 100 °C, com a liberação da água absorvida. Acima de 450 °C, inicia a sua desidroxilação, formando metacaulinita. Esta transformação está representada pela equação (A). Acima de 980°C ocorre a decomposição do metacaulim, iniciando-se a formação no espinélio Al:Si. Essa reação está representada pela equação (B). Portanto, em temperaturas superiores a 980°C, existe uma pequena quantidade de mulita fracamente cristalizada. Em temperaturas superiores a 1050 °C ocorre a formação da mulita (mais rica em sílica 1:1) e inicia-se a formação de cristobalita. A partir de 1150 °C, é dada a transformação para mulita (3:2) e a cristalização da cristobalita. Essas transformações encontram-se representadas pelas equações (C) e (D).

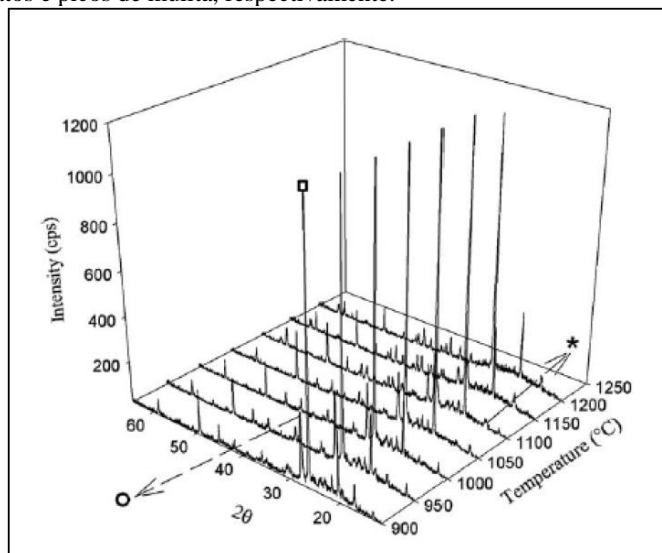


A formação de mulita, tendo como precursora a caulinita, depende principalmente do tipo e da proporção de caulim utilizada (BALEK e MURAT, 1996; DE NONI JÚNIOR et al., 2008; SCHNEIDER et al., 2008; CELIK, 2010). Propriedades da mulita como a alta estabilidade térmica, alto ponto de fusão, baixa condutividade, alta resistência à fluência, estabilidade à corrosão e outras (BRINDLEY e NAKAHIRA, 1959; SÁNCHEZ, 2002; CARNEIRO et al., 2003), influenciam na melhoria da resistência mecânica dos materiais (ROMERO et al., 2006 ; MENEZES et al., 2008 ; MARTINELLI et al., 2009) e tornam essa fase um importante constituinte em materiais refratários, cerâmicas brancas, cerâmicas estruturais e em componentes eletroeletrônicos (BALEK & MURAT, 1996). Consequentemente, essas propriedades favorecem o interesse em pesquisas sobre essa fase. É importante destacar que a mulita é formada, sobretudo, a partir da caulinita, presente em grande variedade de materiais cerâmicos (SÁNCHEZ, 2002; CARBJAL et al., 2007; CELIK, 2010; MARINONI et al., 2011).

De Noni (2007), analisando a influência da composição de massa sobre o comportamento mecânico do porcelanato, considerou que nas composições com percentual de caulinita acima de 30%, a mulita passa a exibir mais interconexão de partículas. Esse fato ocorre porque a caulinita desempenha um importante papel na densificação e empacotamento de partículas durante a conformação do material cerâmico, uma vez que os constituintes não-plásticos (quartzo e a albita) apresentam praticamente a mesma distribuição de tamanho de partícula, e se comportam do mesmo modo durante a etapa de compactação. Porém, a caulinita, por fornecer plasticidade ao sistema e possuir partículas mais finas, se comporta diferente, pois se acomodam entre as partículas dos componentes não-plásticos, durante a etapa de compactação.

A cinética de crescimento de mulita em diferentes conteúdos formadores de fase vítrea (GEROTT et al., 2000; CELIK, 2010) vem sendo pesquisada nos últimos anos. Segundo Lee et al., 2008, a cristalização da mulita nas argilas tem início em 1050 °C. Observa-se na Figura 16 que os picos relacionados a essa fase aparecem com maior intensidade na faixa de temperatura entre 1100-1200°C (MARINONI et al., 2011).

Figura 16: Padrão de difração dos espectros coletados na temperatura selecionada, faixa de 900 – 1200 °C, a cada 50 graus centígrados (amostra I3). Os símbolos: (□), (○) e (*) referem-se aos picos principais do quartzo, feldspatos e picos de mulita, respectivamente.



Fonte: TENORIO CAVALCANTE et al., 2004

Um estudo comparativo entre amostras de caulinita mostra que a nucleação de mulita ocorre a altas temperaturas e difere dependendo do seu grau de cristalinidade. Observou-se que a nucleação de mulita primária teve intervalo de temperatura entre 950-975 °C, enquanto que para as amostras de caulinitas mal cristalizadas isso ocorre a temperaturas mais altas, com deslocamento de mais 100 °C. Assim, a temperatura da estabilidade dos precursores de fases de alta temperatura é maior para caulinita mal cristalizada, comparando-se com as de cristalinidade melhor (SCHNEIDER et al., 2008).

Essa etapa da pesquisa visa selecionar as melhores condições de temperatura e tempo de queima para a cristalização da mulita primária, com base nas análises dos difratogramas, tendo como precursora a caulinita e considerando como referência as intensidades e reflexões da mulita (BALZAR et al., 1993) (cartão 74008).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Materiais

Para a realização do trabalho foi selecionada como matéria-prima o caulim beneficiado (CB, Caulisa). As amostras foram homogeneizadas manualmente em almofariz e pistilo de ágata, em seguida foram passantes em malha 74 μm . Determinou-se a composição química das amostras (CB) via espectrometria de fluorescência de raios X (FRX, Panalytical, PW 2400).

4.2.2. Difração de Raios X e Planejamento Experimental

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos (Shimadzu, XRD 6000) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 30kV e corrente de 30 mA, filtro de níquel e leitura entre 5° a 50° (2 θ) e velocidade 0,02°/s. Para avaliar a calibração do equipamento, foi utilizada amostra padrão de silício metálico, antes da coleta dos difratogramas. As amostras foram preparadas em porta-amostra convencional.

Foi preparado e embalado lote do pó da matéria-prima selecionada em quantidade de 1 kg de caulim. As dosagens foram realizadas em balança analítica ($\pm 0,0001 \text{ g}$, Bel Engineering, Mark 210 A). Foram pesados 8 g de caulim, submetidos à calcinação em cadinho de porcelana. Após a calcinação, as amostras foram moídas manualmente em almofariz e pistilo de porcelana até tornar-se passante em malha de abertura 74 μm .

A Tabela 7 mostra o detalhamento do planejamento experimental realizado. As condições de tratamento térmico para a cristalização da mulita foram: taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com cinco temperaturas, e dois tempos de residência.

Tabela 7 - Planejamento das Condições do Tratamento Térmico do Caulim.

Corrida	Tempo de residência (min.)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
1	60	1000
2	60	1050
3	60	1100
4	60	1180
5	60	1200
6	120	1180

Fonte: Desenvolvido pela autora

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Caracterização da Matéria-Prima

Na Tabela 8 é apresentada a composição química do caulim utilizado nesta pesquisa. Observa-se que a composição do caulim sugere elevado teor de caulinita ~ 99% (segundo análise racional).

Tabela 8 - Análise química (FRX) da amostra de caulim beneficiado.

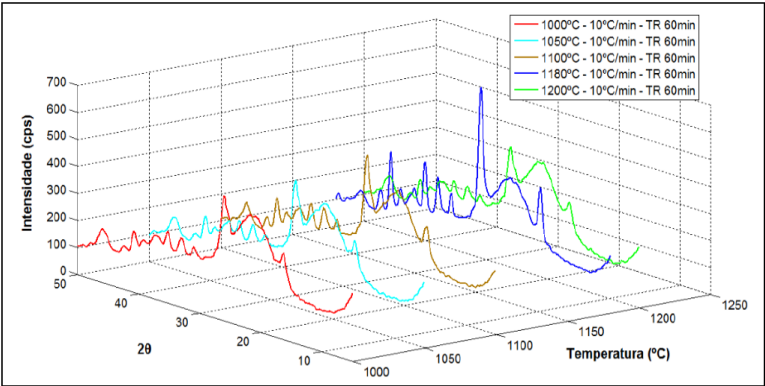
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	P.F.
CB	39,14	45,71	0,66	0,05	< 0,01	< 0,01	0,11	0,07	0,07	0,26	13,92

Fonte: Elaborada pela autora

4.3.2. Difratogramas das Corridas Experimentais

Compararam-se os difratogramas de todas as corridas experimentais das amostras calcinadas, para selecionar a melhor condição de cristalização da mulita primária (Figura 17). Nota-se que existe uma semelhança entre os picos da 1ª até a 3ª corrida, ou seja, de 1000 °C até 1100 °C. Observa-se o aumento da intensidade de alguns picos, característicos da mulita, que se tornam mais intensos a partir de 1150 °C. Também, observa-se a presença de um halo ente 15° e 30° (2θ), característico da fase amorfa. Comparando os difratogramas da Figura 17, percebeu-se que à temperatura de 1180 °C, e com tempo de residência de 60 min, houve uma boa cristalização da mulita.

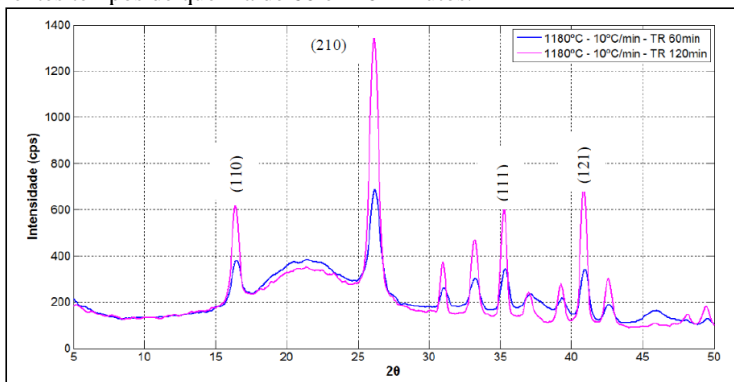
Figura 17: Difratogramas das corridas experimentais.



Fonte: Desenvolvido pela autora

A Figura 18 apresenta a comparação entre os difratogramas da amostra calcinada a 1180 °C, com diferentes tempos de queima, de 60 e 120 min. Percebe-se que houve uma melhor cristalização da mulita com maior tempo de residência (120 min). Nesse caso, a intensidade da reflexão (210) chegou a 1300 cps.

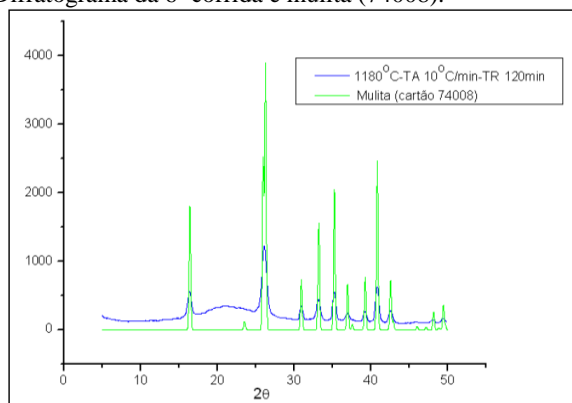
Figura 18: Comparação do difratograma da amostra calcinada a 1180 °C, com diferentes tempos de queima de 60 e 120 minutos.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Comparando-se (Figura 19) os difratogramas da amostra CB, após o tratamento térmico a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 1180 °C e com um tempo de queima de 120 min., com o da mulita (BALZAR e LEDBETTER, 1993) cartão (74008) (LEE et al., 2008), percebe-se que existe sobreposição dos picos, nas mesmas posições 2θ, confirmando que essas reflexões são da fase mulita

Figura19: Difratoograma da 6ª corrida e mulita (74008).



Fonte: Desenvolvido pela autora

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

O objetivo dessa etapa foi selecionar a melhor condição para a cristalização da mulita primária, tendo como precursora a caulinita. Constatou-se que as melhores condições para cristalização da fase mulita foram: taxa de aquecimento 10 °C/min. até atingir a temperatura de 1180 °C, com tempo de queima de 120 min. Conclui-se que para CB, a cristalização da mulita se deu à temperaturas superiores a 1150 °C e a temperatura de equilíbrio foi 1180°C.

Foi possível verificar que a cristalização da mulita é favorecida com maior tempo de queima, pois quando nas mesmas condições, aumentou-se o tempo de queima de 60 para 120 min e a intensidade das reflexões no difratograma foi maior.

5 AVALIAÇÃO DA INCERTEZA NA QUANTIFICAÇÃO DE FASES CERÂMICAS PELO MÉTODO DE RIETVELD

5.1 INTRODUÇÃO

O método de Rietveld foi concebido em 1969 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld para o refinamento das estruturas cristalinas dos materiais na forma de pó, a partir das informações de difração de raios X ou de nêutrons (RIETVELD, 1967; YOUNG, 1995). Vem sendo largamente empregado como um método indispensável na caracterização cristalográfica e na quantificação das fases de materiais policristalinos.

O refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld é feita por comparação do difratograma real de uma amostra (observado) com difratogramas teóricos simulados a partir de informações cristalográficas das fases presentes (calculado). A comparação é feita entre as diferenças de intensidades encontradas em cada ângulo de incidência dos raios X. Essas diferenças são calculadas pelo método dos mínimos quadrados e os ajustes são realizados sobre os parâmetros cristalográficos e proporção entre as fases (RIETVELD, 1967; PAIVA SANTOS, 1990; YOUNG et al., 1998).

De um modo geral, a expressão “refinamento das estruturas” é usada para denotar o procedimento matemático, que, através da simulação de um difratograma, determina as propriedades cristalográficas do material em análise, a partir do conhecimento da estrutura cristalina/atômica. Dessa forma, é possível quantificar a proporção entre as fases cristalinas presentes no sistema (POST & BISH, 1989; PAIVA SANTOS, 1990; YOUNG et al., 1998).

No caso dos sistemas cerâmicos tradicionais, os argilominerais são os constituintes fundamentais (TENORIO CAVALCANTE et al., 2004; CARBJAL et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2010). Portanto, a quantificação de fases dos argilominerais assim como dos materiais produzidos a partir deles é fundamental para melhor compreensão da relação entre estrutura e propriedades. Contudo, destaca-se que há diferença entre incerteza e o erro de medição. Considera-se que o erro em uma pesquisa pode, em princípio, ser corrigido enquanto a incerteza é um intervalo de confiança das medidas (OTTNER et al., 2000; MONTGOMERY & RUGER, 2009).

Existem vários parâmetros de incerteza associados ao resultado de uma medida de quantificação argilomineral, como as incertezas derivadas do material de referência, das medidas da amostra, do método,

da orientação preferencial, do tamanho do cristalito, entre outras (VIEIRA, 1999; OTTNER et al., 2000; TORAYA, 2000). A orientação preferencial é um dos principais (DOLASSE, 1986). A teoria da difração de raios X baseia-se em que os cristais da amostra em análise encontram-se aleatoriamente orientados no porta-amostra (CULLITY, 1967; KLUG & ALEXANDER, 1974; DINNEBIER & BILLINGE, 2008). Isso só é possível se os minerais apresentassem razão de aspecto um, formato esférico. Porém, muitos cristais não apresentam esse formato. As partículas dos argilominerais possuem formato lamelar o que potencializa a orientação preferencial (SOUZA SANTOS, 1989; REED, 1995). Dessa forma, podem-se mascarar os picos do difratograma, o que dificulta encontrar um modelo estrutural de partida, necessário para o refinamento adequado pelo método de Rietveld (DOLASSE, 1986; TENORIO CAVALCANTE et al., 2004; ALVES et al., 2005).

Embora os softwares apresentem algoritmos para a correção matemática da orientação preferencial, muitas vezes tal abordagem não apresenta resultados satisfatórios. Assim, sugere-se a adoção conjunta de procedimentos de preparo de amostras que reduzam ou eliminem esse problema (DÍAZ et al., 2006; McCUSKER et al., 1999; SCARDI & MITTEMEIJER, 2004). O método de Rietveld envolve vários parâmetros de ajuste, como fator de escala, perfil do pico, etc, o que favorece a geração de incertezas no difratograma calculado. Existe um conjunto virtualmente infinito de combinações que resultam em um intervalo de incerteza.

Convém destacar que os softwares fornecem a margem de erro para cada fase refinada (TORAYA, 2000; LARSON & VON DREELE, 2000), que não corresponde ao erro de uma quantificação. O erro fornecido pelos softwares refere-se à incerteza do refinamento do programa em cada fase. No entanto, alguns pesquisadores consideram-no como margem de erro da quantificação (RUAN & WARD, 2002; MOTA et al., 2009). Muitos pesquisadores, (GUALTIERI & BERTOLANI, 1992; FERRARI & GUALTIERI, 2006; ZANELLI et al., 2011; OSTROUMOV et al., 2012; SEIFFARTH et al., 2012); não apresentam em seus artigos o valor de uma margem de erro. Já outras referências apesar de citar esse erro, (MANDILE & HUTTON, 1995; DE NONI JÚNIOR et al., 2008; CELIK, 2010), não descrevem como foi obtida. Muitos trabalhos apresentam até quatro dígitos significativos ao informar a proporção de determinada fase, ao passo que outros apresentam dois dígitos significativos.

As quantificações de fase, combinando Rietveld com o uso de padrão interno é uma prática comum para quantificação da fase amorfa. Diversos materiais são usados como padrão interno, como alumina, fluorita, quartzo, hexaboreto de lantânio, silício, variando também seu percentual ponderal de 10% a 25 % (MANDILE & HUTTON, 1995; VIEIRA, 1999; MORONI & CONTI, 2006; CLINE et al. 2011). A maioria utiliza 10% de alumina. O método baseia-se na equação de normalização $\sum iX_i + X_a = 1$, onde X_i e X_a são as frações em peso dos componentes cristalinos e fase amorfa, respectivamente. O montante dessas fases pode ser estimado a partir das equações (A e B). Outra vantagem do padrão interno é que se conhece a proporção mínima que deve ser determinada após o refinamento. Assim, há uma maior segurança para o operador que vem a corroborar com a qualidade do refinamento (PAIVA SANTOS, 1990; ALCOBÉ, 2006).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a variabilidade na quantificação de fases de argilominerais e seus produtos após a calcinação, através do refinamento de Rietveld com padrão interno de fluorita, por ser um composto estável, apresenta uma estrutura simples, do sistema cúbico, pela sua elevada simetria, poucos picos difratados e intensos.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Materiais

Para a realização do trabalho foram selecionadas as seguintes matérias-primas: caulim beneficiado (CB, Caulisa); quartzo (Q, Sibelco); fluorita (F, Vetec); alumina α (A, coríndon, NIST 676a). A partir do caulim, produziram-se em laboratório amostras de caulim calcinado (CC) com taxa de aquecimento de 10°C/min, a 1180°C, com patamar 120 min. As condições de calcinação foram definidas previamente objetivando formação de mulita. As amostras foram desagregadas manualmente em almofariz e pistilo de ágata, em seguida foram passantes em malha 74 μ m. Caracterizou-se a morfologia dos pós de (CB, CC, Q, F e A) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Philips, XL 30). Determinou-se a composição química das amostras (CB e Q) via espectrometria de fluorescência de raios X, em amostras perolizadas com tetraborato de lítio (FRX, Panalytical, PW 2400).

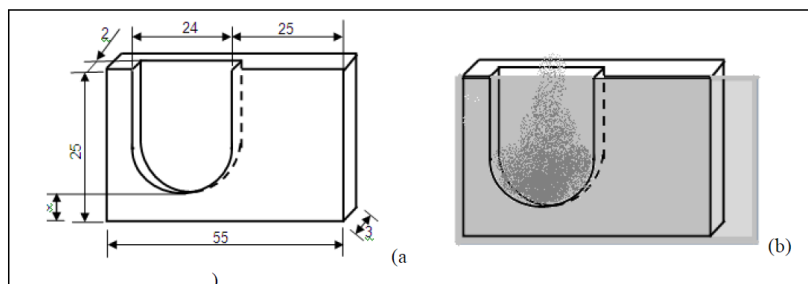
5.2.2. Caracterização da Cristalinidade da Fluorita

As quantificações de fase foram feitas por método de Rietveld com o uso de um padrão interno de fluorita. Para isso fez-se necessário determinar seu o grau de cristalinidade, empregando-se alumina (NIST 676a) como padrão interno, com 99,02% de cristalinidade. Preparou-se uma mistura com 22,05% em massa de A m/m e 77,95% de F.

5.2.3. Difração de Raios X e Refinamento

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos (Shimadzu, XRD 6000) com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 30kV e corrente de 30 mA, filtro de níquel e leitura entre 3° a 60° (2θ), velocidade $0,02^\circ/\text{s}$. Foi empregado porta-amostra com abertura lateral, construído em alumínio Figura 20-a “SLH (*Side Loading Holder*)” (DÍAZ et al., 2006). Esse tipo de dispositivo é recomendado para minimizar o problema de orientação preferencial. A deposição da amostra foi feita pela abertura lateral após isolar uma das fases com uma lâmina de vidro, conforme indicado na Figura 20-b. Após certo grau de compactação, a lâmina de vidro foi retirada.

Figura 20: (a) Porta-amostra com abertura lateral - SLH; (b) Preenchimento do porta-amostra SLH, com a lâmina de vidro na frente.



Fonte: Desenvolvido pela autora

O refinamento foi realizado utilizando o software GSAS (FERRARI & GULTIERI, 2006) em conjunto com a sua interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). As informações cristalográficas foram provenientes do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Adotou-se a fluorita (Batchelder e Simmons, 1964) (cartão 76045); a alumina (Maslen et al., 1983) (cartão 73725); a caulinita (Bish, 1993) (cartão 80082); mulita (Li et al., 2004) (cartão 99327) e o quartzo (Korneev et

al., 1978) (cartão 27745). O difratograma foi aferido com padrão de silício elementar.

Como modelo de função de forma de pico utilizou-se o pseudo-Voigt. A linha de base foi modelada por uma função polinomial Chebyshev com até 30 termos. A função de correção da orientação preferencial foi utilizada para a caulinita através da ordem harmônica esférica. Para descrever a qualidade do refinamento, foram observados os índices dos mínimos quadrados e R_{wp} , onde o intervalo ideal é 2-10%, mas os valores típicos obtidos para R_{wp} variam de 13-25% (ZANELLI et al., 2011; DECARREGA, 2006; TOBY, 2006; KNISS, 2005), além de análise gráfica dos resíduos.

Todas as amostras submetidas à difração de raios X foram misturadas com 10% em massa da mistura de fluorita, como padrão interno (X_s). Adotou-se a fluorita (CaF_2) por ser um composto estável, de elevada pureza, boa cristalinidade, e por apresentar uma estrutura cristalográfica simples (sistema cúbico, tendo poucos e intensos picos de difração).

As equações A e B foram empregadas para o cálculo da fração amorfa e para a proporção das fases cristalinas das amostras.

$$X_a = \left[1 - \frac{X_s}{X_{SR}} \right] \times \left(\frac{1}{1 - X_s} \right) \quad (A)$$

$$X_i = \left[\frac{X_s}{X_{SR}} \times X_{iR} \right] \times \left(\frac{1}{1 - X_s} \right) \quad (B)$$

onde: X_a é a fração mássica de fase amorfa (% m/m); X_s é a fração mássica da fase cristalina do padrão interno (%m/m); X_{SR} é a fração mássica do padrão interno obtido pelo refinamento (% m/m); X_i é a fração mássica da fase cristalina analisada (%m/m) e X_{iR} é a fração mássica da fase analisada obtida pelo refinamento (%m/m).

5.2.4. Preparação dos Pós e Planejamento Experimental

Foram preparados lotes dos pós das matérias-primas selecionadas (em quantidade de 1 kg caulim e quartzo e 0,5 kg para fluorita), os quais foram secos em estufa a 110 °C por 24 h e resfriados em embalagens lacradas. O procedimento denominado de amostragem constituía na

coleta e preparo do material a ser analisado. As dosagens foram realizadas em balança analítica ($\pm 0,0001$ g, Bel Engineering, Mark 210 A). Após as respectivas dosagens, a mistura foi armazenada em um recipiente cilíndrico fechado de 60 cm^3 , sendo submetida à agitação manual durante 7 min para homogeneização. No caso do caulim calcinado, a amostragem foi de 8 g. O material foi submetido à calcinação em cadinho de porcelana, conforme procedimento descrito anteriormente, moído manualmente em almofariz até tornar-se passante em malha de abertura $74 \mu\text{m}$. Posteriormente dosou-se a fluorita seguindo o mesmo procedimento das demais amostras.

A Tabela 9 mostra o detalhamento do planejamento experimental realizado. Para permitir o cálculo do desvio-padrão envolvendo as leituras, foram planejadas as seguintes replicações dos procedimentos: (a) replicação da amostragem (R.A.) nível 3, que consistiu em realizar quatro procedimentos de amostragem e preparação a partir das amostras coletadas nos lotes; (b) quatro replicações do preenchimento do porte amostra (R.P.A.) nível 2. Após a primeira leitura a mistura era retirada do porta-amostra, dispersada e novamente inserida no porta amostra; (c) replicação do refinamento (R.R.) nível 1, consiste em realizar três refinamentos da mesma DRX, obtidos a partir de cada um com o procedimento de (b), seguindo um roteiro pré-determinado.

Tabela 9 - Corridas experimentais e quantidade de replicações

Corrida	Amostra	Réplica Amostragem (R.A.)	Réplica Porta-amostra (R.P.A.)	Réplica Refinamento (R.R.)
		Nível 3	Nível 2	Nível 1
1	Caulim Beneficiado (CB)	5	0	0
2	50%Caulim e 50%Quartzo (CQ)	5	0	0
3	Caulim Calcinado (CC)	5	0	0
4	Caulim Calcinado (CC)	0	5	0
5	Caulim Calcinado (CC)	0	4	3

Fonte: Desenvolvido pela autora

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Caracterização das Matérias-Primas

A Tabela 10 apresenta a composição química do caulim e do quartzo utilizados nesta pesquisa. Observa-se que o quartzo apresenta elevado teor de sílica, que sugere elevada pureza em termos da fase quartzo, ~98% (segundo análise racional). A composição do caulim sugere elevado teor de caulinita ~99% (segundo análise racional).

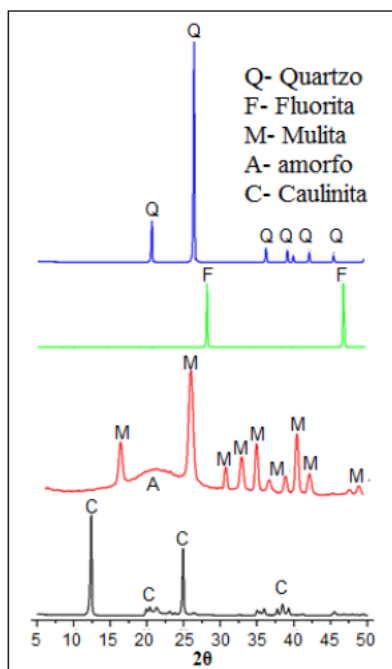
Tabela 10 - Análise química (FRX) das amostras de caulim beneficiado e quartzo.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	P.F.
CB	39,14	45,71	0,66	0,05	< 0,01	< 0,01	0,11	0,07	0,07	0,26	13,92
Q	0,50	99,18	0,08	< 0,01	0,05	< 0,01	0,06	0,02	0,03	0,05	< 0,39

Fonte: Desenvolvido pela autora

A Figura 21 mostra os difratogramas de raios X do caulim beneficiado (CB) (Caulisa); quartzo (Q) (Sibelco); fluorita Vetec e do caulim calcinado a 1180°C, com tempo de residência de 120min (CC). As fases presentes correspondem àquelas esperadas, não sendo significativa a presença de outras fases. No caso do caulim calcinado, observa-se a presença de mulita e de um halo amorfo intenso.

Figura 21: DRX do caulim beneficiado (CB), caulim calcinado (CC), quartzo (Q) e fluorita (F).

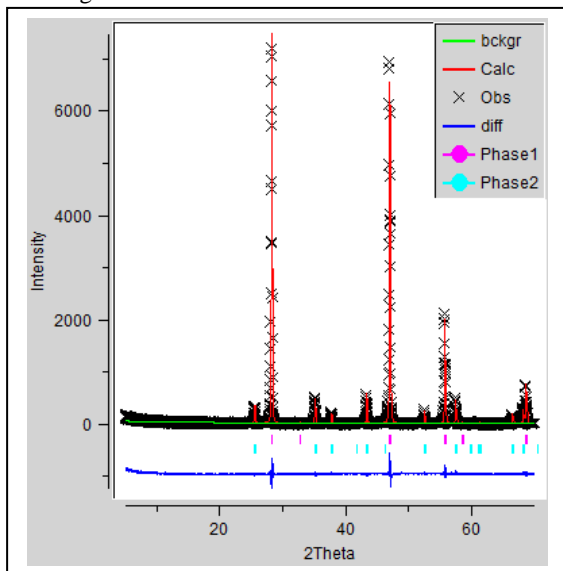


Fonte: Desenvolvido pela autora

5.3.2. Cristalinidade da Fluorita

O refinamento do difratograma da fluorita (Figura 22) resultou em cristalinidade de 86%. Os parâmetros estatísticos do refino foram: $\chi^2 = 3,6$ e $R_{wp} = 20,0$ %. Esses valores foram determinados através do refinamento de uma mistura com 22,05% em massa de A m/m (padrão interno) e 77,95% de F m/m. Após o refinamento obteve-se 24,64% de alumina e 75,35% de fluorita. Salienta-se que a alumina é 99,02% cristalina e, logo, a mistura contém 21,78% de alumina cristalina. Efetuou-se as ponderações (equações A e B) e 67,27% é cristalino e 10,73% é amorfo na fluorita. Então, nessa pesquisa, dos 10% usados como padrão interno, tem-se que 1,37% é amorfo e 8,62% é cristalino. Portanto, nos refinamentos das amostras contendo 10% de adição de fluorita, o menor resultado em termos de percentual de fluorita na mistura poderá ser de aproximadamente 8,6%, quando 100% da amostra forem cristalinas.

Figura 22: Refinamento de Rietveld da fluorita, com recortes da linha da diferença do difratograma calculado e observado.



Fonte: Desenvolvido pela autora

5.3.3. Quantificação de Fases das Corridas Experimentais

A composição de fase e os parâmetros estatísticos do refinamento das corridas experimentais são mostrados na Tabela 11. Os resultados estão expressos em termos de média e desvio-padrão.

Tabela 11 – Composição de fase das amostras submetidas às corridas experimentais.

Média							
Corrida	Amostra	χ^2	$R_{wp}(\%)$	Amorfo (%)	Caulinita (%)	Quartzo (%)	Mulita (%)
1	CB	3,2	15,5	7,2	92,8		
2	CQ	2,3	14,4	5,7	46,1	48,2	
3	CC	1,2	10,5	48,0			52,0
4	CC	1,2	10,5	48,2			51,8
5	CC	1,2	10,7	47,1			52,9
	5.1	1,1	10,4	45,6			54,5
	5.2	1,1	10,4	43,4			56,6
	5.3	1,1	10,3	48,9			51,1
	5.4	1,4	11,6	50,4			49,6
Desvio-Padrão							
Corrida	Amostra	χ^2	$R_{wp}(\%)$	Amorfo	Caulinita	Quartzo	Mulita
1	CB	0,6	1,7	4,5	4,5		
2	CQ	0,4	1,4	2,9	2,0	2,1	
3	CC	0,1	0,2	2,9			2,8
4	CC	0,1	0,2	1,5			1,5
5	CC	0,0	0,2	0,8			0,8
	5.1	0,0	0,0	0,6			0,6
	5.2	0,0	0,0	1,2			1,2
	5.3	0,0	0,0	0,1			0,1
	5.4	0,2	0,8	1,3			1,3

Fonte: Desenvolvido pela autora

A quantificação dos argilominerais determinados foi ponderada, através das equações normativas (A) e (B). No conjunto das amostras CB, as quantificações da caulinita variam de 87,7% - 98,8%. Embora tenham sido adotados dados cristalográficos da caulinita que mais se identificavam com o observado, entre os disponíveis no banco de dados, essa discrepância pode estar ocorrendo em função da deficiência de ajuste observada na região compreendida entre 10° e $30^\circ 2\theta$ (Figura 23). A ausência de dados cristalográficos que melhor representem a caulinita também foi observada nos trabalhos de Ottner et al.,(2000) e Alves et al., (2008).

Atribui-se também que essa variação na quantificação pode estar ocorrendo em função da orientação preferencial. Neste sentido, efetuou-se o refinamento das amostras de uma mistura contendo 50% de CB e 50% de quartzo. Com esse procedimento buscou-se desorientar as partículas de caulinita, considerando-se que as caulinitas apresentam estruturas lamelares e os quartzos constituem-se de partículas de forma mais esféricas (DÍAZ et al., 2006), o que pode evitar que as amostras de caulinita se orientem ao serem depositadas no porta-amostra, como se pode observar na Figura 25-c, onde a caulinita apresenta-se mais desorganizadas quando comparada com Figura 25-a que apresenta apenas caulinita.

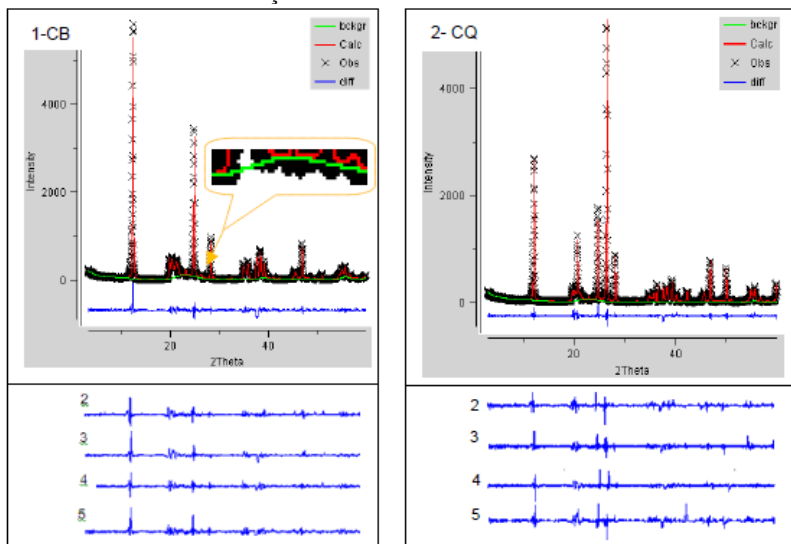
Observa-se na Tabela 11, que as amostras de CB apresentaram em média 92,8% de caulinita, com um desvio padrão médio de 4,5. As amostras de CQ apresentaram em média 46,1% de caulinita e 48,2% de quartzo, resultando um desvio padrão médio de 2,1 ou 2,9 (amorfo). Convertendo-se esses valores para seus respectivos componentes puros, 100%, resulta 92,2% de caulinita, 96,4% de quartzo com 4,2 ou 5,8 de desvio padrão médio. Comparando-se as quantificações da caulinita CB e CQ, após efetuarem-se as ponderações (Tabela 11), destaca-se que o desvio padrão médio diminui de 4,5 para 2,0, isso significa que a mistura do caulim com o quartzo vem corroborar com a qualidade do refinamento, amenizando a margem de erro.

Os gráficos do refinamento das amostras de CB e CQ apresentam boa concordância, observando-se as linhas da diferença entre o difratograma calculado e observado (Figura 23). Há uma pequena elevação no background das amostras CB. É o aparecimento de uma banda, entre 20° e 30° (2 θ), correspondente a substância amorfa. Houve uma redução dessa elevação no background das amostras CQ. Coerentemente, com a quantificação da fase amorfa (Tabela 11), CB apresentou em média 7,2 % de fase amorfa e o CQ 5,7%.

Observa-se pelos índices estatísticos da Tabela 11, que os valores médios dos mínimos quadrados são < 3,2 e que a média dos valores do R_{wp} para CB e CQ está próximo de 15 %, e apresentam um desvio padrão de 1,7 para CB e 1,4 CQ. Este índice é 10,5%, para as rodadas envolvendo CC, com uma pequena variação, desvio padrão 0,2%. Notadamente, os refinamentos das amostras após o tratamento térmico foram melhores, provavelmente pelas estruturas encontrarem-se mais organizadas. Os gráficos dos refinamentos das amostras CC apresentam uma elevação significativa no background entre 15° e 30° (2 θ) em todas as amostras, em função de apresentarem em média 48% , de fase amorfa

(Figura 23). Os índices estatísticos (χ^2 e R_{pw}) (Tabela 11), em conjunto com a análise gráfica, avaliam como bom os resultados do refinamento.

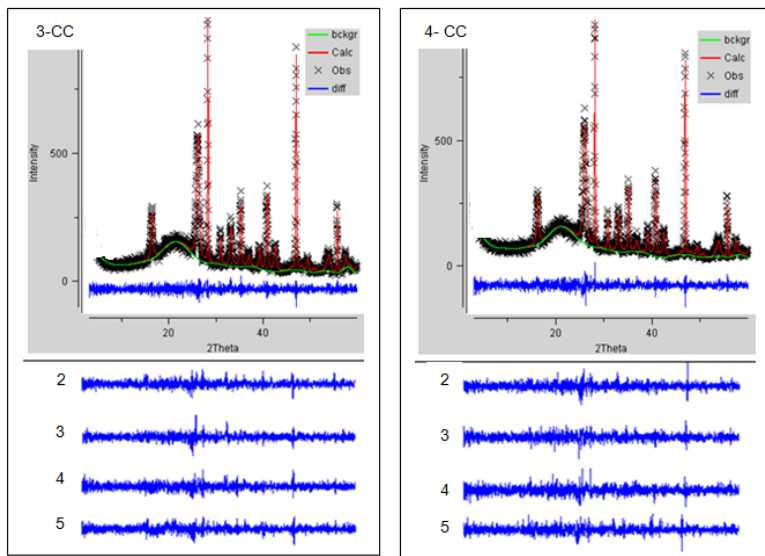
Figura 23: Refinamento de Rietveld referente a 1ª rodada do CB e CQ, com recortes da linha da diferenças demais rodadas de ambas amostras.



Fonte: Desenvolvido pela autora

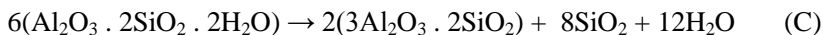
Nessa pesquisa, CB apresentou em média 92,8% de caulinita e CQ 92,2% (estimando-se 100%). Em síntese a amostra apresenta 93% de caulinita cristalina com uma margem de erro de 5 unidades. Já pela análise racional, estima 99% de caulinita, baseado no silício (Tabela 10) e na composição teórica da caulinita (39,5% Al_2O_3 ; 46,55% SiO_2 e 13,96% de H_2O).

Figura 24: Refinamento de Rietveld referentes à 1ª rodada das amostras CC, (corridas 3ª e 4ª), com os recortes das linhas da diferença das demais rodadas.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Em relação às amostras CC, comparando-se as corridas 3 e 4, o teor médio de mulita é 51,8% e 52,0%, porém os desvios padrões apresentam uma variação maior, 1,5 e 2,8%. Observou-se que as amostras calcinadas em dias diferentes apresentaram uma amplitude maior. No entanto, as variações da quantificação da mulita continuaram para as amostras 5.1 (54,5%); 5.2 (56,6%); 5.3 (51,1%) e 5.4 (49,5%)(Tabela 11). Procedeu-se também ao cálculo das relações estequiométricas, desse modo as seguintes equações foram analisadas:



Dessa forma, teoricamente considera-se que uma amostra de 100% caulinita, poderia fornecer 63,95% de fase mulita. Considerando-se a amostra CB, na 1ª rodada apresentou 92,8% de caulinita, estequiometricamente ela forneceria 59,3% de mulita e a média geral do teor obtido pelo método de Rietveld foi de 52%, com um desvio padrão de 3%. Este resultado é compatível, uma vez que a condição de calcinação empregada não é suficiente para permitir que o sistema atinja o equilíbrio

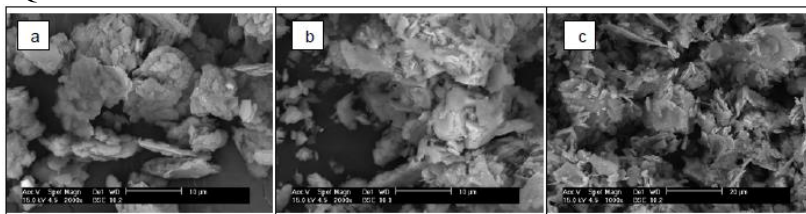
termodinâmico. Levando em conta esses valores o grau de conversão em mulita foi de aproximadamente 89%.

Consideraram-se três níveis envolvendo as incertezas de medições das amostras, observa-se que o desvio-padrão do refinamento, nível 1, foi na ordem 2% (variando de 0,1 a 1,3%). A variabilidade combinada do refinamento+manuseio da amostra, nível 2, foi de 3% (variando de 0,1 a 1.5 %). Fases mais concentradas de partículas vulneráveis a orientação preferencial resultaram em desvio combinado refinamento+manuseio de 5%, nível 3.

5.3.4. Caracterização Microestrutural

Nas micrografias obtidas por MEV, observa-se que a amostra CB apresenta partículas lamelares e levemente orientadas (Figura 25-a). Percebe-se que com a calcinação, perdeu-se o formato lamelar e, com isso, a tendência de orientação preferencial (Figura 25-b). Na Figura 25-c, nota-se que há homogeneidade na mistura da amostra CQ e identificam-se estruturas lamelares da caulinita em disposição mais aleatória entre as partículas de quartzo. Essas formas, possivelmente contribuíram para reduzir orientação preferencial da caulinita, como se percebeu nas quantificações. Esse fenômeno também foi observado anteriormente (DÍAZ et al., 2006).

Figura 25: Micrografias obtidas por MEV das amostras: (a) CB, (b) CC e (c) CQ.



Fonte: Desenvolvido pela autora

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

O objetivo do trabalho foi avaliar a variabilidade do refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld. Para isso foram selecionadas matérias-primas tipicamente empregadas em cerâmica à base de silicatos. Com o planejamento experimental buscou-se avaliar diferentes fontes de variabilidade, sendo elas: o refinamento

propriamente dito (nível 1); o refinamento+manuseio (nível 2), buscando-se avaliar o efeito provocado por partículas lamelares com maior vulnerabilidade de provocar orientação preferencial e o refinamento+manuseio+preparação da amostra (nível 3).

O desvio-padrão medido para o nível 1 oscilou entre 0,1 e 1,3%. Para o nível 2 o desvio-padrão oscilou entre 0,1 e 1,5%. Para o nível 3 o valor médio de desvio-padrão foi de 4,5%.

De forma isolada, a maior fonte de incerteza de medição está associada a orientação preferencial das partículas. O manuseio e o próprio refinamento apresentam praticamente a mesma parcela de contribuição à variabilidade da quantificação de fases. A amostragem e o refinamento são procedimentos inerentes ao ensaio, com valor característico de 3%.

Com base nessas constatações, decidiu-se adotar nas quantificações de fases uma margem de erro de $\pm 5\%$ nas amostras cruas e $\pm 3\%$ para as calcinadas nesta pesquisa e sugere-se como uso para amostras argilosas.

5.5 AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Brasil (CNPq). Agradecemos o apoio do Prof. Carlos Paiva Santos do Instituto de Química da UNESP- Araraquara/SP.

6 COMPARAÇÃO DA VARIABILIDADE DO MÉTODO DE RIETVELD NA QUANTIFICAÇÃO DE FASES CERÂMICAS, COM O USO DE SOFTWARES LIVRE (GSAS) E COMERCIAL

6.1 INTRODUÇÃO

O Brasil foi, em 2011, o quinto maior produtor mundial de caulim, depois de Uzbequistão, Estados Unidos, Alemanha e República Tcheca. Atingiu uma produção de quase 2 milhões de toneladas, principalmente voltada ao mercado de exportação e utilizado pela indústria de papel e celulose, para alvura e fixação de impressão (SANTANA, 2013). Contudo, no mercado doméstico, o uso do caulim bruto se destina, prioritariamente, à de cerâmica branca (41,35%), cimento (27,28%) e de pisos e revestimentos (22,83%) (DNPM, 2010), tendo como principal estado produtor o Pará, com 85% da produção do mineral.

O parque brasileiro de revestimentos cerâmicos tem como principais pólos o Sul e o Sudeste. A região de Criciúma, em Santa Catarina, que tem reconhecimento como pólo internacional, concentra as maiores empresas brasileiras. Na região, as empresas produzem com tecnologia via úmida e competem por design e marca, em faixas de preços mais altas (ANFACER, 2013).

Logo, é fundamental o desenvolvimento de pesquisas que possibilitem conhecer melhor o caulim e elevar suas qualidades e/ou potencialidades para o uso da indústria brasileira de cerâmica, seja na modalidade de cerâmicas brancas como na de pisos e revestimentos, sobretudo porque o desempenho do país neste segmento é de grande relevância. Segundo a ANFACER, o Brasil ocupa a segunda posição mundial em produção e consumo de revestimentos cerâmicos (logo após a China). As exportações, apesar de terem apresentado queda desde 2007, realizaram vendas para 113 países, totalizando US\$ 270,7 milhões em 2012 (ANFACER, 2013).

Considerando que os argilominerais são os constituintes fundamentais do caulim (CARBJAL et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2010), a quantificação de fases dos argilominerais assim como dos materiais produzidos a partir deles é fundamental para melhor compreensão da relação entre estrutura e propriedades (VARELA et al., 2005; ZANELLI et al., 2011).

O físico holandês Hugo M. Rietveld criou um método que vem sendo muito usado na quantificação das fases de materiais policristalinos, através do refinamento das estruturas cristalinas dos

materiais na forma de pó, a partir das informações de difração de raios X ou de nêutrons (RIETVELD, 1967; YOUNG, 1995).

De um modo geral, o refinamento de estruturas, no método de Rietveld, é por comparação do espectro real de uma amostra (observado) com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases (calculado). A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças entre as intensidades encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (RIETVELD, 1967; YOUNG et al., 1998; POST & BISH, 1989;). Dessa forma, é possível quantificar a proporção entre as fases cristalinas presentes no sistema (RIETVELD, 1967; HILL & HOWARD, 1987; PAIVA SANTOS, 1990).

Adotar-se-á o método de Rietveld, com o uso de padrão interno, para quantificação das fases. A vantagem do padrão interno é que se conhecendo a proporção mínima que deve ser determinada após o refinamento, há uma maior segurança do operador que vem a corroborar com a qualidade do refinamento (PAIVA SANTOS, 1990; ALCOBÉ, 2006). Diversos materiais são usados como padrão interno, como: alumina, fluorita, quartzo, variando também seu percentual de 10% a 25% (ALCOBÉ, 2006; TENORIO CAVALCANTE et al., 2004; MANDILE & HUTTON, 1995). O método baseia-se na equação de normalização $\sum x_i + x_a = 1$, onde x_i e x_a são as frações em peso dos componentes cristalinos e fase amorfa, respectivamente (ZANELLI et al., 2011).

Convém destacar que os programas, fornecem um erro (sigma) que se referem-se a incerteza do refinamento em cada fase (PAIVA SANTOS, 1990; HILL & HOWARD, 1987; MORONI & CONTI, 2006; LARSON & VON DREELE, 2000; ALEXANDER & KLUG; KUMMER, 1978; JANSEN et al., 1994), que não corresponde à margem de erro de uma quantificação da fase na amostra. Essa pesquisa adotará como referência uma margem de erro de $\pm 3\%$, nas amostras calcinadas e de 5% para amostras in natura. Esses valores, foram previamente encontrado e apresentado no congresso brasileiro de cerâmica (SOUZA SANTOS et al., 2013).

Existem vários parâmetros de incerteza associados ao resultado de uma medida de quantificação de argilominerais (OTTNER et al., 2000; DOLASSE, 1986). A orientação preferencial é um deles (DOLASSE, 1986). A teoria da difração de raios X baseia-se em que os cristais da amostra em análise encontram-se aleatoriamente orientados no porta amostra (CULLITY, 1967; POST & BISH, 1989; YOUNG et al., 1998; DINNEBIER & BILLINGE, 2008); tal fato só é possível se os

minerais apresentassem razão de aspecto um, formato esféricos. Porém, as partículas dos argilominerais possuem formato lamelar (SOUZA SANTOS, 1989; REED, 1995) o que potencializa a orientação preferencial (ALVES, 2005; MOORE & REYNOLDS, 1997). Dessa forma, podem-se mascarar os picos do difratograma, o que dificulta encontrar um modelo estrutural de partida, necessário para o refinamento adequado pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1967; McCUSKER et al., 1999; ALVES et al., 2005).

Embora os programas computacionais apresentem algoritmos para a correção matemática da orientação preferencial, muitas vezes tal abordagem não apresenta resultados satisfatórios. Assim, sugere-se a adoção conjunta de procedimentos de preparo de amostras que reduzam ou eliminem esse problema (DÍAZ et al., 2006). Propõe-se o refinamento da amostra de uma mistura contendo caulim e quartzo. Busca-se com esse procedimento desorientar as partículas de caulinita, que apresentam estruturas lamelares, considerando-se que o quartzo constitui-se de partículas de forma mais esféricas, o que pode evitar que as amostras de caulinita se orientem ao serem depositadas no porta-amostra (ALVES et al., 2005). Com isso, pretende-se averiguar a variação da quantificação de fase em função da orientação preferencial. Para corroborar com esta hipótese, analisar-se-á amostra calcinada, considerando-se que o tratamento térmico altera o formato das partículas e, portanto, diminui o efeito da orientação preferencial.

Nesse contexto, a motivação deste trabalho foi comparar a variabilidade da quantificação de fases entre os software livre (GSAS/EXPGUI) e um software comercial, através do refinamento de Rietveld, com padrão interno de CaF_2 , em argilominerais e seus produtos após a calcinação.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1. Materiais

Para a realização do trabalho foram selecionadas as seguintes matérias-primas: caulim beneficiado (CB, Caulisa); quartzo (Q, Sibelco); fluorita (F, Vetec). A partir do caulim, produziram-se em laboratório amostras de caulim calcinado (CC) com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até 1180°C , com patamar de 120 min. As condições de calcinação foram definidas previamente objetivando formação de mulita. As amostras foram desagregadas manualmente em almofariz e pistilo de ágata, em seguida foram passantes em malha 74 μm .

Determinou-se a composição química das amostras (CB e Q) via espectrometria de fluorescência de raios X, em amostras perolizadas com tetraborato de lítio (FRX, Panalytical, PW 2400).

6.2.2. Difração de Raios X e Refinamento

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos (Shimadzu, XRD 6000) com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 30kV e corrente de 30 mA, filtro de níquel e leitura entre 3° a 60° (2θ), velocidade de $0,02^\circ/\text{s}$. Foi empregado porta-amostra com abertura lateral, recomendado para minimizar o problema de orientação preferencial (DÍAZ et al., 2006). O difratograma foi aferido com padrão de silício elementar.

Os refinamentos foram realizados utilizando o software livre GSAS (LARSON e VON DREELE, 2000) em conjunto com a sua interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001) e um Comercial. As informações cristalográficas foram provenientes do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Para os refinamentos com o GSAS/EXPGUI, adotou-se a fluorita (Batchelder e Simmons, 1964) (cartão 76045); a caulinita (Bish, 1993) (cartão 80082); mulita (Li et al., 2004) (cartão 99327) e o quartzo (Korneev et al., 1978) (cartão 27745).

Nos refinamentos usando software comercial, empregou-se o mesmo cartão para a fluorita, mulita e o quartzo, e para a caulinita foi utilizada (El Sayed et al., 1190) (cartão 68698).

Para o software livre adotou-se como modelo de função de forma de pico pseudo-Voigt. A linha de base foi modelada por uma função polinomial Chebyshev com até 30 termos. A função de correção da orientação preferencial utilizada foi da ordem harmônica esférica (POPA, 1992). Para avaliar a qualidade do refinamento, foram observadas as análises gráficas dos resíduos, além dos índices dos mínimos quadrados e R_{wp} , onde o intervalo ideal é 2-10% (YOUNG et al., 1998; KNISS, 2005; TOBY, 2006; DECARREGA, 2006), mas os valores típicos obtidos para R_{wp} variam de 13-25%. Já no programa comercial, utilizado nessa pesquisa e em outros, existe a opção “modo automático”, onde o refinamento é executado pelo computador, sem interferência do operador. Nos refinamentos desse trabalho, o operador, utilizou-se dessa opção, em seguida fez ajustes no “modo manual”.

Nos refinamentos com o software comercial também se adotou como modelo de função de forma de pico utilizou-se o pseudo-Voigt. A linha de base foi modelada por uma função polinomial. A função de

correção da orientação preferencial utilizada foi descrita por March Dollase (DOLASSE, 1986). Verificou-se a qualidade do refinamento, observando-se principalmente a análise gráfica dos resíduos, além dos índices *goodness of fit*, onde o valor ideal é próximo de um (ALVES et al., 2005; YOUNG, 1995), mas os valores típicos obtidos variaram de 1-25.

O perfil dos operadores que realizaram os refinamentos em cada software é diferente. O operador do GSAS, tem 2 anos de experiência em quantificação de fases; participou de minicursos (20h); realizou aproximadamente 170 refinamentos. No caso do operador do software comercial, este tem 9 anos de experiência, iniciou em 2003 com o software DBWS (WILES & YOUNG, 1981), em seguida teve contato com o GSAS e aperfeiçoou-se no programa comercial (60 h), com o qual trabalha até os dias atuais, onde realizou cerca de 300 refinamentos. O tempo de um refinamento depende do material e do seu número de fases, mas em média um refinamento que no GSAS leva 3 horas, no comercial faz-se em 1 hora. Neste tempo não está contabilizado o tempo empregado para reunir a biblioteca de cartões de referência.

6.2.3. Preparação dos Pós e Planejamento Experimental

Foram preparados lotes dos pós das matérias-primas selecionadas (em quantidade de 1 kg caulim e quartzo e 0,5 kg para fluorita), os quais foram secos em estufa a 110 °C por 24 h e resfriados em embalagens lacradas. O procedimento denominado de amostragem constituía na coleta e preparo do material a ser analisado. As dosagens foram realizadas em balança analítica ($\pm 0,0001$ g, Bel Engineering, Mark 210 A). Após as respectivas dosagens, a mistura foi armazenada em um recipiente cilíndrico fechado de 60 cm³, sendo submetida à agitação manual durante 7 min para homogeneização. No caso do caulim calcinado, a amostragem foi de 8 g. O material foi submetido à calcinação em cadinho de porcelana, conforme procedimento descrito anteriormente, moído manualmente em almofariz até tornar-se passante em malha de abertura 74 μ m. Posteriormente, dosou-se a fluorita seguindo o mesmo procedimento das demais amostras.

A Tabela 12 apresenta o detalhamento do planejamento experimental. Para a determinação da incerteza de medição, diferentes procedimentos de preparação de amostras foram realizados como replicação.

(a) replicação da amostragem (R.A.), ou réplica genuína, que consistiu em repetir 4 vezes todo o procedimento de preparação da

amostra. Desde o quarteamento do material disponível na embalagem até o refinamento Rietveld, incluindo repetições das calcinações;

(b) replicação do preenchimento do porte amostra (R.P.A.). Foram realizados 4 procedimentos de leitura de DRX. Para cada leitura a mesma amostra era retirada e recolocada no porta-amostra do equipamento;

(c) replicação do refinamento (R.R.). De posse de um dos difratogramas de uma das amostras, o refinamento Rietveld foi 3 replicado. No caso do software comercial, primeiramente executava-se em modo automático com posterior ajuste em modo manual.

Tabela 12- Corridas experimentais e quantidade de replicações.

Corrida	Amostra	Réplica Amostragem (R.A.)	Réplica Porta-amostra (R.P.A)	Réplica Refinamento (R.R)
1	Caulim Beneficiado (CB)	5	0	0
2	50%Caulim, 50%Quartzo (CQ)	5	0	0
3	Caulim Calcinado (CC)	5	0	0
4	Caulim Calcinado (CC)	0	5	0
5	Caulim Calcinado (CC)	0	4	3

Fonte: Desenvolvido pela autora

Para comparação dos valores das médias entre o software comercial e GSAS considerou-se o teste-T, unicaudal para duas amostras em par para médias (MONTGOMERY & RUNGER, 2009). Como hipótese, considerou-se: $H_0: \mu_1 = \mu_2$ e $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$, com nível de significância de 95%.

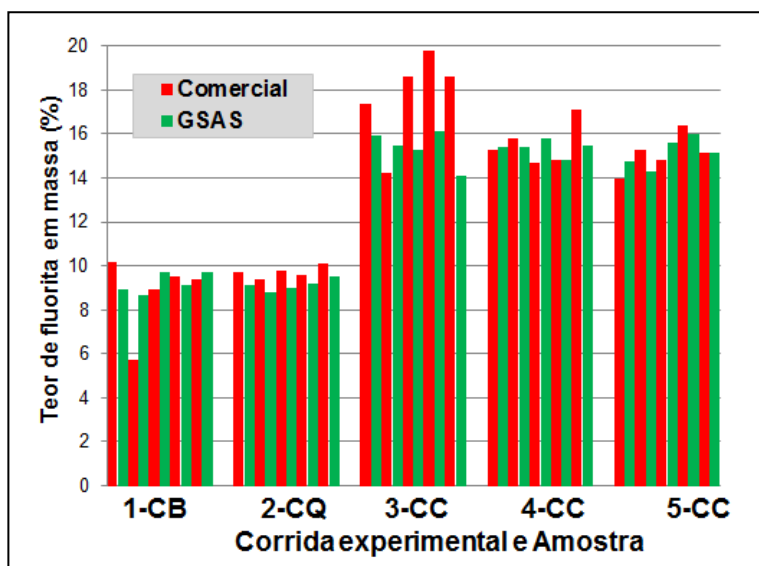
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 26 mostram a comparação entre a quantificação da fluorita fornecida pelos dois programas utilizados. Observa-se uma boa concordância entre as quantificações das fases, fornecidas pelos dois programas. Mas, percebe-se uma maior variação entre as corridas, principalmente entre os resultados fornecidos pelo programa comercial.

Em termos de valores absolutos, os resultados obtidos com o GSAS sugerem maior exatidão, analisando-se as variações em relação à fluorita, por ser o padrão interno, encontrar-se em todas as amostras e estima-se a proporção mínima que deva ser encontrada. Sendo assim, o valor esperado para o teor de fluorita, em amostras 100% cristalinas, seria de 8,6 % (a fluorita empregada possui 8,6% de cristalinidade e foi usada em proporção mássica de 10%). O teor de fluorita nas corridas 1 e 2, variou no máximo 1%, nos valores obtidos com o GSAS e resultaram

em menor diferença quando comparados com o software comercial (4,5% na corrida 1 e 0,7 na corrida 2). A mesma tendência é observada para nas demais corridas. Verificou-se na corrida 3, que no GSAS a diferença entre as quantificações foi de 2% e no comercial 5,6%.

Figura 26: Quantificações da fluorita fornecidas pelos dois programas.



Fonte: Desenvolvido pela autora

O resultado das composições médias das fases e as médias dos parâmetros estatísticos fornecidos pelos programas através do refinamento das corridas experimentais são mostrados na Tabela 13. Também estão apresentados na Tabela 13, o desvio-padrão amostral em relação à média da fluorita e o resultado do teste-T de comparação entre os softwares. Os resultados das quantificações das fases estão expressos em termos de média percentuais. Como já citado, analisaram-se as comparações apenas em relação à fluorita.

Os resultados indicam que o teste-T aceita a hipótese que as quantificações médias das fases fornecidas por diferentes programas sejam iguais. Mas observa-se que o desvio padrão médio do software comercial foi maior do que o obtido com o software GSAS.

Nas últimas corridas, observa-se na Tabela 13 um valor absoluto maior devido à maior proporção de fase amorfa no caulim calcinado comparando-se com as amostras de caulim e caulim + quartzo.

O desvio padrão em relação à média da fluorita obtido pelo programa livre GSAS, variou entre 0,26 - 0,78 e no comercial essa variação foi 0,26 - 2,10.

Tabela 13 - Dados dos refinamentos pelo Método de Rietveld, das amostras submetidas às corridas experimentais.

Corrida	Amostra	Softwares Teste-T	Índice	Des Pad	Fase (%)			
			χ^2 S _{Gof}		Fluorita	Caulinita	Quartzo	Mulita
1	CB	GSAS	3,1	0,46	9,2	90,8	-	-
		Comercial	16,0	1,80	8,7	91,3	-	-
		Stat-T: valor-P	-0,66: 0,27 (Aceita H ₀)					
2	CQ	GSAS	2,3	0,26	9,1	44,44	46,44	-
		Comercial	5,2	0,26	9,7	41,58	48,88	-
		Stat-T: valor-P	9,5: 0,00034 (Rejeita H ₀)					
3	CC	GSAS	1,2	0,78	15,4	-	-	84,62
		Comercial	2,9	2,10	17,7	-	-	82,28
		Stat-T: valor-P	2,3: 0,043 (Rejeita H ₀)					
4	CC	GSAS	1,2	0,36	15,4	-	-	84,62
		Comercial	3,3	0,98	15,5	-	-	84,46
		Stat-T: valor-P	0,37: 0,37 (Aceita H ₀)					
5	CC	GSAS	1,2	0,67	15,2	-	-	84,60
		Comercial	2,9	0,87	15,1	-	-	84,88
		Stat-T: valor-P	-0,1: 0,46 (Aceita H ₀)					

Fonte: Desenvolvido pela autora

Como nessa pesquisa propõe-se averiguar a variabilidade de diferentes fontes, a seguir comentam-se os resultados estatísticos envolvidos na preparação da amostra, combinada com manuseio e refinamento (corrida 3). Neste caso ocorreu o maior desvio padrão em relação ao teor médio da fluorita, no programa comercial (2,10), comparando-se com o programa livre (0,78). Observa-se que a diferença entre as médias foi de 2,3 e está dentro da margem de erro prevista para argilominerais que é 3%.

Analisando-se a corrida 4, que tem como amostra material calcinado, combinando-se replicação do porta-amostra e refinamentos. O desvio padrão em relação ao teor médio da fluorita, no programa comercial foi de (0,98), e no GSAS (0,36). A diferença entre as médias foi de 0,1. Porém o teste-T (0,366487) > (0,366282) esse valor-P, porém, é uma diferença matemática, mas não é significativa, na prática,

diante dos **n** fatores envolvidos numa quantificação uma amostra de argilominerais.

Para verificar se há relação entre a variação da quantificação, em função da orientação preferencial das amostras, considerou-se que as amostras CB, por estarem cruas, apresentam partículas lamelares, tendendo a uma maior orientação preferencial. Como se buscou desorientar as partículas de caulinita, na amostra CQ, supõe-se uma menor orientação preferencial em relação à CB, e estima-se que as amostras CC, devido ao tratamento térmico em que foram submetidas, tenham alterado o formato das partículas e, com isso, diminuí o efeito da orientação preferencial. Assim, deduz-se, em relação à orientação preferencial das amostras que $CB > CQ > CC$.

Considerando que, se a proporção entre as intensidades do 1º pico e do 2º mais intenso da amostra for igual à proporção do 1º pico e do 2º mais intenso da referência, a razão entre essas intensidades será um.

$$\frac{I_1/I_2}{I_1^P/I_2^P} = 1$$

Onde: I_1 = intensidade do 1º pico mais intenso da amostra;

I_2 = intensidade do 2º pico mais intenso da amostra;

I_1^P = intensidade do 1º pico mais intenso da referência;

I_2^P = intensidade do 2º pico mais intenso da referência.

Assim a tabela 14 apresenta a média dessas razões das corridas experimentais 1, 2 e 3.

Tabela 14 – Média das razões nas amostras CB, CQ e CC.

	CB	CQ	CC
\bar{X}	1,40	1,28	0,87

Fonte: Elaborada pela autora

Nota-se na tabela 14 que a presença do quartzo diminui a diferença comparando-se com CB, sendo que tanto em CB, como em CQ as intensidades estão relativas à caulinita. Observa-se que CC é entre as amostras a que mais se aproxima de um. Portanto, há uma relação entre a orientação preferencial e a variabilidade das medidas quantitativas, ou seja, reduzindo a orientação preferencial reduz-se a variabilidade.

6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Analisando-se o teste-T, unicaudal com dados emparelhados, aplicados na comparação das quantificações das fases, pode-se dizer com 95% de confiança que a média fornecida pelos programas Comercial e livre (GSAS), são iguais. Percebeu-se que as diferenças são pequenas, e se encontra em todas as corridas. O maior desvio padrão é 2,10, e a maior diferença entre as médias fornecidas pelos diferentes programas foi de 2,3%, estando esta variação dentro da margem de erro de referência, 3%.

Embora os valores médios tenham sido semelhantes, praticamente em todos os casos o desvio-padrão do comercial foi maior que do GSAS. Assim, esse programa gratuito pode ser usado com sucesso no meio acadêmico e industrial, mesmo que leve mais tempo para realizar os refinamentos.

Também, se evidenciou que a variação da quantificação, fornecida por diferentes programas, existe independente da orientação preferencial das amostras, de acordo com os desvios padrões.

Estima-se que as diferenças na quantificação das fases ocorram em parte devido ao programa utilizado e também a outros fatores, como: operador e banco de dados cristalográficos.

Observou-se que as variações dos teores das fases também ocorreram nas replicações do refinamento da mesma DRX. Assim, sugere-se, para a obtenção de valores mais seguros, realizar a média dos valores a partir de repetição no refinamento, que permite aumentar o número de graus de liberdade e com isso diminuir significativamente o erro amostral no refinamento.

6.5 AGRADECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Técnica Patrícia Bonades Prates, do laboratório de caracterização microestrutural – LCMI da UFSC.

7 ANÁLISE DO POTENCIAL DAS ARGILAS CALCINADAS NA FORMAÇÃO DE MULITA

7.1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de revestimento cerâmico tem como principais pólos o Sul e Sudeste. A região de Criciúma, em Santa Catarina, que tem reconhecimento como pólo internacional e concentra as maiores empresas brasileiras. Tais empresas utilizam a tecnologia via úmida e competem por design e marca, em faixas de preços mais altas (DNPM, 2010; SANTANA, 2012).

Entre as classes de revestimentos cerâmicos, o porcelanato foi a que registrou o maior crescimento nos últimos anos. Trata-se do produto cerâmico de produção em larga escala de maior valor agregado, motivado pelo seu excelente desempenho técnico (resistência absorção de água, ataque químico e à abrasão) e estético (elevado brilho quando submetido ao processo de polimento) (SANCHEZ et al., 2001; TENÓRIO CAVALCANTE et al., 2004; SCHNEIDER et al., 2008, MARTÍN MÁRQUEZ et al., 2009).

Há uma tendência mundial no aumento do tamanho das placas cerâmicas. Em 1980 a maior placa limitava-se a 200mm x 200mm, hoje há placas que chegam a medir 3.600mm x 1.200mm. Além da considerável redução de espessura, 3mm (ZANELLI et al., 2011), desafiam cada vez mais o processo produtivo, redução de perdas e consequentemente redução de custos com ganho de competitividade.

Portanto, é necessário buscar o aprimoramento das propriedades mecânicas do porcelanato, seja em termos do produto final quanto no desempenho durante as etapas do processamento. Neste sentido se faz necessário conhecer com mais propriedade o material utilizado em todo o processo, tal como a caracterização das argilas, determinando o teor das fases amorfas e cristalina em cerâmicas a base de silicatos, usadas em revestimentos cerâmicos, tipo porcelanato.

Existem vários métodos utilizados para quantificação de fases, como padrão interno, externo (CULLITY, 1967), análise racional (VARELA et al., 2005), método de Rietveld (RIETVELD, 1967; YOUNG et al., 1998), diagrama de fases (SANCHEZ et al., 2001), que também fazem uso da difração de raios-X (DRX). Porém, Sanchez et al., (2001), esclarece que em virtude do porcelanato ser fabricado em curto ciclo de queima (60 min), impossibilita que a mulita e outras fases, possam ser quantificada a partir de diagrama de fases, uma vez que o diagrama, descrevem apenas situações de equilíbrio termodinâmico.

As composições das matérias-primas utilizadas na fabricação de um porcelanato são geralmente uma mistura de 30% de caulim e argila (ilitas e/ou caulinitas), 25% de quartzo e 45% de feldspatos (SANCHEZ et al., 2001; ZANELLI et al., 2011).

Durante a queima, as matérias-primas como (feldspatos e ilita) produzem grande quantidade de fase líquida, assim, os porcelanatos tradicionais são caracterizados basicamente por possuir uma matriz vítrea (50-65%), mulita e feldspatos não fundido (<10%), quartzo (10-25%) e baixa porosidade (3-7%). Os feldspatos são os principais formadores de fase vítrea que acelera a sinterização. O quartzo, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão, auxilia durante a sinterização a estabilidade térmica e dimensional (SÁNCHEZ, 2002). A maior proporção do corpo de um porcelanato é a fase vítrea, formada a partir dos argilominerais, que aportam plasticidade em presença de umidade (a verde); fornece às peças, resistência mecânica (a seco); forma a mulita e a fase vítrea (durante a queima) (DE SOUSA & FIGUEIREDO, 1985; SÁNCHEZ et al., 2006; DONDI, 2009).

A interconexão exibida pela mulita contribui na proteção da microestrutura e na deformação pirolástica (LEE et al., 2008; DE NONI JR et al., 2010). Porém, atualmente os revestimentos cerâmicos são produzidos em condições de queima rápidas que a quantidade de mulita formada ou cristalizada é baixa (ZANELLI et al., 2011). Parte da baixa presença de mulita também está associada ao uso de argilas com baixos teores de caulinita. A caulinita apresenta uma grande parcela de contribuição na formação de mulita (ROMERO et al., 2006; DE NONI JR., 2007). Influencia também no tipo de mulita formada (primária ou secundária) (SOUZA SANTOS, 1989; LEE et al., 2008).

A mulita é uma fase estável e importante no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, sua composição elementar pode ser expressa pela fórmula $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$, onde o valor de x pode variar de 0,18 - 0,88, correspondendo aproximadamente 57-92% em mol de Al_2O_3 (ANGERER et al., 2008). Considerando que sua composição química varia na faixa de $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ a $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, segundo Lee et al., (2008), a distinção entre a mulita primária estar mais próximo de 2:1 e a mulita secundária mais próximo de 3:2 é dúvida, porque em sistemas vítreos as composições variam ao longo de toda a gama estequiométrica dependendo em grande parte dos elementos que estão disponíveis na região de formação (BRAGANÇA & BERGMANN, 2004; LEE et al., 2008).

A mulita apresenta excelentes propriedades como: alta estabilidade térmica, alta resistência à fluência, estabilidade à corrosão

(CARNEIRO et al. 2003; SCHNEIDER et al., 2008; MARTINELLI et al., 2009; CELIK, 2010), que influenciam na melhoria da resistência mecânica dos materiais (TENÓRIO CAVALCANTE et al., 2004; MENEZES et al., 2008; DONDI, 2009). Portanto, a mulita é um importante constituinte em materiais refratários, em componentes eletroeletrônicos, cerâmicas brancas e estruturais (CARNEIRO et al. 2003; DE NONI JR et al., 2008). Essas potencialidades tem atraído o interesse em pesquisas sobre a mulita (SATOSHI et al., 2001; SÁNCHEZ et al. 2006; ROMERO et al., 2006; LEE et al., 2008; MARINONI et al., 2011; ZANELLI et al., 2011). Destaca-se que no caso dos sistemas cerâmicos à base de silicatos empregados em revestimentos, a mulita formada tem como principal precursora a caulinita (SCHNEIDER et al., 1993; MORONI & CONTI, 2006; CELIK, 2010; MARINONI et al., 2011).

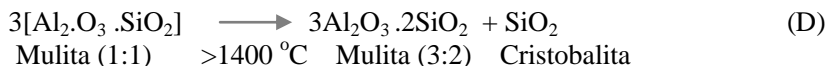
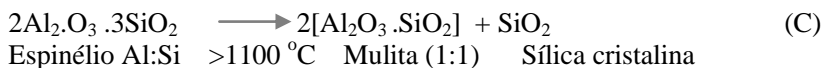
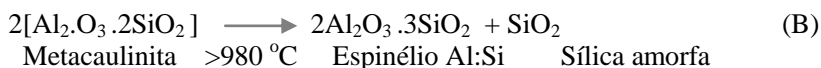
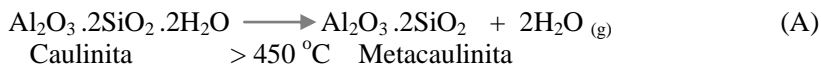
A formação de mulita a partir desse sistema argiloso sofre muitas interferências. Uma vez que as argilas são minerais naturais que contêm vários níveis de impurezas (compostos álcalis e ferro), que podem interferir significativamente na formação da mulita (SCHNEIDER et al., 1993). Como diferentes tipos de argilas contêm diferentes impurezas, tal composição variável favorece há distinção entre as mulitas formadas (primária e secundária) e seus teores (LEE et al., 2008). A literatura aborda que a principal diferença entre elas está no tamanho e na forma das agulhas, que na mulita secundária é mais longa, bem como suas composições químicas (BALEK & MURAT, 1996; BRAGANÇA & BERGMANN, 2004). Esta diferença é explicada devido aos componentes existentes na região de início de sua formação, assim a mulita formada a partir da queima da argila pura, é considerada primária e a formada em uma área rica de impurezas como moscovita e feldspato, que são fonte de potássio, estima-se que atuem como facilitadores na formação de líquido, permitindo a cristalização de cristais maiores, mulita secundária (LEE et al., 2008, ZHOU et al., 2013).

Outra fonte de impureza da caulinita com interferência na formação da mulita ocorre em função do ferro. Observou-se que o ferro acelera o crescimento da mulita em sistemas à base de argila (McCONVILLE & LEE, 2005). Contudo, argilas com elevado teor de ferro (10%) (CARNEIRO et al., 2003), tem implicações comerciais, especialmente em função do controle da cor, pois a presença de ferro na fase vítrea implica principalmente na perda da brancura da massa (SANCHEZ et al., 2001).

Assim, os componentes de um material cerâmico sofrem transformações de fases durante o tratamento térmico, levando a

formação de fase amorfa ou cristalina (TENORIO CAVALCANTE et al., 2004; DE NONI JR. 2007). A parte amorfa normalmente corresponde a matriz vítrea do material. Nela estão dispersas as demais fases cristalinas. Uma das principais fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico do porcelanato é a mulita (De NONI JR. et al. 2008).

As transformações que a caulinita sofre com o aquecimento (reações A até D) são as mais estudadas entre as reações argilominerais, em função da fase mulita formada (BULENS et al., 1977; BALEK & MURAT, 1996; GREEN, 1998). As principais mudanças estruturais que ocorrem durante o aquecimento da caulinita começam em torno de 100 °C, com a liberação da água absorvida. A cima de 450 °C ocorre a desidroxilação da caulinita, com formação de uma fase chamada de metacaulinita (A), seguido por uma reação exotérmica a cerca de 980 °C, que envolve a formação da fase espinélio Al:Si, que apresenta estrutura cristalina (B), portanto, a partir de 980°C, já existe uma pequena quantidade de mulita fracamente cristalizada (SONUPARLAK et al., 1990; LEE et al., 2008; PTACEK et al., 2011). À temperatura superior a 1100 °C ocorre a formação da mulita (rica em sílica 1:1), e inicia-se a formação de cristobalita (C); a partir de 1400 °C, a transformação para mulita (3:2) e a cristalização da cristobalita (BRINDLEY & NAKAHIRA, 1959; SOUZA SANTOS, 1989; LEE et al., 2008; PTACEK et al., 2011).



As fases desenvolvidas a 980 °C e seus teores são alvos de diferentes trabalhos e controvérsias na literatura (BULENSET et al., 1978; SONUPARLAK et al., 1987), porém, Chakravorty & Ghosh, (1991), é um dos mais completos. Segundo eles as fases formadas a partir dessa temperatura são: espinélio Si-Al (ou mulita cúbica), considerada a fase principal que representa uma proporção de 25-35 %;

mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada), uma fase minoritária, cerca de 6 %; fase sílica-alumina (amorfa) numa proporção 30-40 % e aproximadamente 35 % de SiO₂ amorfo.

De acordo com a literatura, os valores das temperaturas dessas reações são influenciados pela composição original da amostra e pela taxa de aquecimento (SONUPARLAK et al., 1990; CHAKRAVORTY & GHOSH, 1991; GUALTIERI & BERTOLANI, 1992; LEE et al., 2008;).

O presente trabalho visa analisar o potencial de diferentes argilas na formação de mulita, em iguais condições de calcinação. As amostras serão caracterizadas utilizando difração de raios-X, combinada com análise quantitativa de fase pelo método de Rietveld e padrão interno, análise de distribuição de tamanho de partícula, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

O refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld é feito comparando-se o difratograma de uma amostra com os difratogramas teóricos simulados a partir de informações cristalográficas das fases presentes, usando o método dos mínimos quadrados. Dessa forma, é possível quantificar a proporção entre as fases cristalinas presentes no material analisado (RIETVELD, 1967; YOUNG et al., 1998).

7.2. MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1. Materiais

Os materiais de partida utilizados neste trabalho constituíram-se de caulins e argilas tipicamente empregadas na fabricação de porcelanato. Foram escolhidos principalmente por serem utilizados industrialmente, e pela composição, já que possuem majoritariamente a fase de interesse e teor de contaminantes compatível com os usuais. Foram preparados 3,5 kg dos lotes dos pós das matérias-primas selecionadas, sendo 1 kg caulim puro (CB- Caulim Caulisa), 1 kg caulim bruto (CR- Caulim Rosa), 1 kg argila (AI- Argila Itanema) e 0,5 kg para fluorita (Vetec). Os mesmos foram secos em estufa a 110 °C por 24 h e resfriados em embalagens lacradas.

7.2.2. Preparação dos Pós e Planejamento Experimental

Produziram-se em laboratório, amostras de caulim calcinado, a partir do caulim beneficiado (CB), caulim rosa (CR) e da argila itanema

(AI). As amostras foram levadas ao forno-mufla em cadinhos de porcelana, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1180 °C, com dois tempos de queima de 6 e 120 min. As condições de calcinação foram definidas previamente, 1180 °C com tempo de queima de 120 min, como sendo condições ideais de equilíbrio e 1180°C com tempo de queima de 6 min, como condições semelhantes as utilizadas pela indústria de porcelanato. As amostras foram desagregadas manualmente em almofariz e pistilo de ágata, em seguida foram passantes em malha 74 µm, sendo caracterizada a distribuição de tamanho de partícula em difratômetro laser (Mastersizer 2000, Malvern). Caracterizou-se a morfologia dos três pós calcinados por Microscopia Eletrônica de Varredura, meV (JEOL, JSM – 6390LV). Determinou-se a composição química das amostras caulim beneficiado (CB), caulim Rosa (CR) e argila Itanema (AI), via espectrometria de fluorescência de raios X, FRX (Panalytical, PW 2400). Realizaram-se as análises termogravimétricas, DSC (instrumento TA, SDT Q600). As dosagens foram realizadas em balança analítica ($\pm 0,0001$ g, Bel Engineering, Mark 210 A). Após as respectivas dosagens, a mistura foi armazenada em um recipiente cilíndrico fechado de 60 cm³, sendo submetida à agitação manual durante 7 min para homogeneização. No caso das amostras calcinadas, a amostragem foi de 8g. O material foi submetido à calcinação em cadinho de porcelana, conforme procedimento descrito anteriormente, moído manualmente em almofariz até tornar-se passante em malha de abertura 74 µm. Posteriormente dosou-se a fluorita seguindo o mesmo procedimento das demais amostras. A Tabela 15 apresenta o planejamento experimental realizado.

Tabela 15 - Corridas Experimentais.

Corrida	Amostra	Crua	1180 °C – 6min	1180 °C – 120min
1	CB	1	1	1
2	CR	1	1	1
3	AI	1	1	1

Fonte: Desenvolvido pela autora

7.2.3. Difração de raios X e Refinamento

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos (Shimadzu, XRD 6000) com radiação CuK α ($\lambda=1,5418$ Å), voltagem do

tubo de 30kV, e corrente de 30 mA, filtro de níquel e leitura entre 3^a a 65° (2 θ), velocidade 0,02°/s. Foi empregado porta-amostra “SLH (Side Loading Holder)” (DIÁZ et al., 2006). Os refinamentos foram realizados utilizando o software GSAS (LARSON & VON DREELE, 2000) em conjunto com a sua interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001).

Na Tabela 16, apresentam-se as informações cristalográficas provenientes do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Para a escolha dos cartões adotou-se os seguintes critérios: posição dos três picos majoritários; fórmula estrutural do cartão condizente com a análise química da amostra; intensidade relativa dos três picos majoritários e parâmetros estatísticos do refinamento. Foi aferido difratograma com padrão de silício elementar. Como modelo de função de forma de pico utilizou-se o pseudo-Voigt. A linha de base foi modelada por uma função polinomial Chebyshev com até 30 termos. A função de correção da orientação preferencial foi utilizada para a caulinita através da ordem harmônica esférica. Para descrever a qualidade do refinamento foram observados os índices dos mínimos quadrados (χ^2) e R_{wp} , onde o intervalo ideal é 2-10% (McCUSKER et al., 1999; TOBY, 2006; DESCARREGA, 2006; ZANELLI et al., 2011), mas os valores típicos obtidos para R_{wp} variam de 13-25%, além de análise gráfica dos resíduos.

Tabela 16 - Informações das estruturas cristalinas usadas para executar o programa GSAS.

Amostra	Fase cristalina	Cartão do ICSD	Referência
Padrão interno	Fluorita	76045	Batchelder & Simmons, 1964
CB	Caulinita	80082	Bish, 1993
	Mulita	99327	Li, et al., 2004
CR	Caulinita	168601	Smrcok, et al., 2010
	Hematita	96077	Rozenberg, et al., 2002
	Tridimita	94090	Graetsch, 2001
	Moscovita	17049	Richardson & Richardson, 1982
	Quartzo	90145	Gualtieri, 2000
	Mulita	43297	Burnham, 1963
AI	Caulinita	87771	Neder, et al., 1999
	Ilita	90144	Gualtieri, 2000
	Moscovita	17049	Richardson & Richardson, 1982
	Quartzo	79634	Glinnemann, et al., 1992
	Quartzo	27745	Korneev, et al., 1978
	Mulita	99327	Li, et al., 2004

Fonte: Desenvolvido pela autora

As equações E e F foram empregadas para o cálculo da fração amorfa e para a proporção das fases cristalinas das amostras.

$$X_a = \left[1 - \frac{X_s}{X_{SR}} \right] \times \left(\frac{1}{1 - X_s} \right) \quad (E)$$

$$X_i = \left[\frac{X_s}{X_{SR}} \times X_{iR} \right] \times \left(\frac{1}{1 - X_s} \right) \quad (F)$$

onde: X_a é a fração mássica de fase amorfa (% m/m); X_s é a fração mássica da fase cristalina do padrão interno (% m/m); X_{SR} é a fração mássica do padrão interno obtido pelo refinamento (% m/m); X_i é a fração mássica da fase cristalina analisada (% m/m) e X_{iR} é a fração mássica da fase analisada obtida pelo refinamento (% m/m).

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Caracterização dos Materiais

A Tabela 17 apresenta o resultado da composição química das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa. Observa-se que as amostras CB e CR, apresentam maior teor de alumina e perda ao fogo, o que sugere maior teor de caulinita em relação a AI. Na amostra AI, há presença de minerais como K_2O e MgO indicando a presença de illita e/ou moscovita. Isso se justifica também pelo menor teor de alumina e o maior teor de sílica em comparação com as demais.

Tabela 17 - Análise química (FRX) das amostras de caulim beneficiado, caulim rosa e argila itanema.

Constituintes	CB	CR	AI
Al_2O_3	39,14	35,5	27,9
SiO_2	45,71	46,8	55,37
K_2O	0,05	0,3	3,21
Na_2O	0,11	0,1	0,09
CaO	0,07	0,2	0,06
MgO	0,01	0,2	0,81
Fe_2O_3	0,6	3,5	2,97
TiO_2	0,26	0,3	1,11
MnO	0,01	0,1	0,05
P_2O_5	0,07	0,1	0,05
PF	13,92	13,0	8,44
Total	99,95	100,0	100,06

Fonte: Desenvolvido pela autora

Na Tabela 18, observa-se a distribuição do tamanho de partícula das amostras *cruas* (esse termo refere-se às amostras sem tratamento térmico). Elas contêm alta fração de partículas finas, 50% de todas as partículas inferiores a $8,6 \mu m$ (provavelmente são compostas de argilominerais). A amostra AI apresenta as partículas mais finas, com 50% de suas partículas inferiores a $1,6 \mu m$, e 23% inferiores a $1 \mu m$.

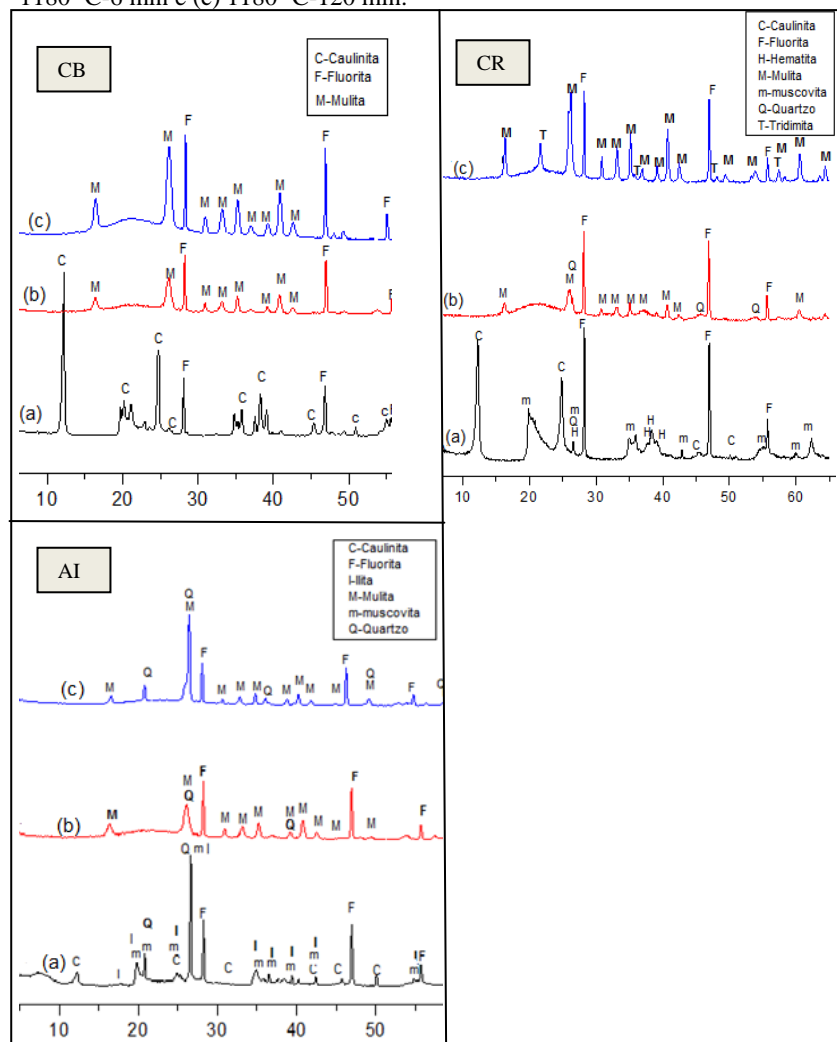
Tabela 18 - Distribuição do tamanho de partícula das amostras cruas.

Amostra	$D_{50} (\mu m)$	$< 10 \mu m$	$< 1 \mu m$
CB	8,6	58%	1,9%
CR	3,4	90%	16,2%
AI	1,6	100%	23,0%

Fonte: Desenvolvido pela autora

A Figura 27 apresenta, respectivamente, os difratogramas das amostras CB, CR e AI, e suas fases presentes correspondem àquelas esperadas, considerando-se as informações da Tabela 17.

Figura 27: Difratogramas de raios X das amostras de CB, CR e AI, e suas fases correspondentes nas diferentes condições de tempo e temperaturas: (a) crua; (b) 1180 °C-6 min e (c) 1180 °C-120 min.



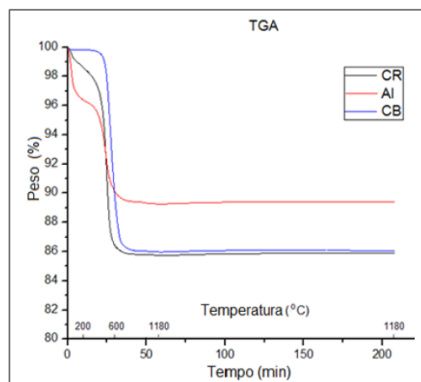
Fonte: Desenvolvido pela autora

Os resultados da Figura 27, apresentam os picos em $28,1^\circ$ e $46,9^\circ$ (2θ), que representam reflexões características da fluorita (CaF_2), o padrão interno, presente em todas as amostras. Os difratogramas demonstram que a amostra CB, (a) apresenta uma única fase do mineral caulinita, cujas reflexões de maior intensidade situam-se a $12,2^\circ$ e $24,7^\circ$ (2θ). Já a amostra do CR, (a), apresenta principalmente o mineral caulinita, mas os picos $20,4^\circ$ e $38,8^\circ$ (2θ), indicam a existência do mineral moscovita e hematita. Nota-se que a amostra AI, (a) não apresenta o mineral caulinita como fase majoritária. Neste difratograma, observa-se que a reflexão de maior intensidade situa-se a $26,6^\circ$ (2θ) correspondente ao pico de quartzo, moscovita e ilita. Comparando-se as imagens da amostra CB, em (c) há notadamente a presença de uma banda larga em torno de (2θ) 15° a 30° de baixa intensidade, característica da fase amorfa, considerada “halo”, que não é constante ao longo de toda a faixa angular, mas predominante em certos domínios. Segundo Fleurence (1968), as características químicas da fase amorfa e sua forma de ordenamento, mesmo a curto alcance, determinam a forma do “halo”. A análise da área, da forma e a posição do halo fornecem informações sobre o grau de ordenamento da fase amorfa, sendo mais aberto, quanto mais desorganizada estiver a fase. Quando o halo tende a certo valor angular, pode-se determinar para qual fase cristalina a fase amorfa tende a se organizar. Na amostra CR, esse halo é mais visível em (b); e esse espalhamento de fundo não é tão perceptível nas amostras AI. No difratograma (b) de todas as amostras, se encontram picos de mulita com menor intensidade que nos difratogramas de (c). Isso deve ocorrer pela transformação polimórfica do espinélio em mulita primária em conjunto com a mulita fracamente cristalizada, formada a partir de 980°C (CHAKRAVORTY & GHOSH, 1991). Nota-se, que a intensidade das reflexões, referentes a mulita, na amostra CR, em (c) teve um significativo incremento, estima-se que essa fase encontra-se mais cristalina, devido ao maior tempo de queima de 120 min.

Os resultados da análise térmica (TGA e DSC) das amostras estão apresentados na Figura 28 e 29. Pode-se observar nos três casos um comportamento típico de minerais argilosos. A Figura 28 apresenta as análises termogravimétricas (TG) das amostras CB, CR e AI. Observa-se uma perda de massa em torno de 14% para CB e CR, condizentes com os valores de perda ao fogo mostrado na Tabela 17 e com o valor teórico de 14% (CHENG et al., 2012). Enquanto que para a argila AI a queda de massa ficou em torno de 10,5%. A perda de massa ocorre de forma mais acentuada em duas faixas de temperatura. A primeira até 200°C e está relacionada à perda de água livre, que foi

maior para AI (~2,0%) (água adsorvida). A segunda ocorre em torno de 600 °C e está associada à perda de água estrutural, sendo maior em CB e CR, que apresentam maior teor de argilomineral caulinita. Para o CR observou-se perda entre 200 e 400 °C podendo estar associada à saída de água de constituição de partículas de caulinita amorfizadas (FROST et al., 2001; HORVÁTH et al., 2003).

Figura 28: ATG das amostras de CB, CR e AI, em função do tempo e temperatura.



Fonte: Desenvolvido pela autora

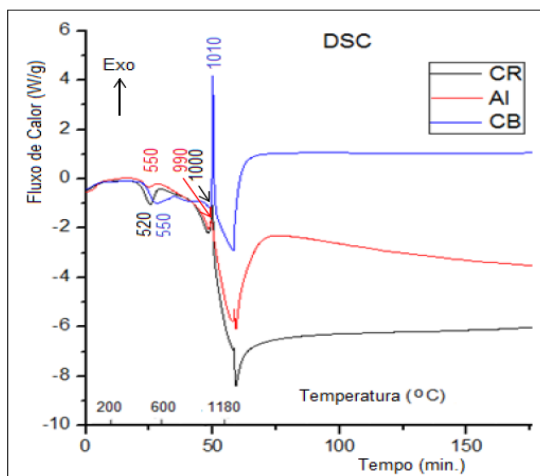
A Figura 29 apresenta as análises de calorimetria diferencial (DSC) das amostras CB, CR e AI, que exibem picos endotérmicos próximos à temperatura de 100 °C, associados à liberação da água livre. Nos gráficos das DSC, observa-se pico endotérmico a 450 °C iniciando-se a desidroxilação, formando-se a fase amorfa, a metacaulinita (CARNEIRO et al., 2003; BAI, 2010). Notam-se pequenas diferenças nas temperaturas e intensidades dos picos dependendo da amostra. Como esses picos endotérmicos estão associados à liberação da água estrutural (desidroxilação), proveniente dos minerais argilosos, as amostras CR e CB por apresentarem maior quantidade de argilomineral exibem esse pico maior. Observa-se que a formação da metacaulinita de CB completa-se em torno de 600 °C, e apresenta o pico endotérmico a 550 °C; na amostra CR essa transformação vai próximo de 550 °C, com pico a 520 °C e na amostra AI, esse intervalo é menor, completa-se próximo de 525 °C, e apresenta o pico a 500 °C.

Os picos exotérmicos observados a 1010 °C, 1000 °C e 990 °C das amostras CB, CR e AI respectivamente. Segundo, a literatura, correspondem à decomposição da metacaulinita em sílica amorfa e

espinélio alumínio-silício, que apresenta estrutura cristalina (BRINDLEY & NAKAHIRA, 1959; CARNEIRO et al., 2003), e a temperaturas maiores essa fase espinélio se transforma em mulita (BAI, 2010). Os picos exotérmicos a essas temperaturas são característicos da caulinita. Nota-se também que as amostras AI e CR, que possuem partículas finas dos óxidos cristalinos ou amorfos finas, com 23 e 16% < 1 μm respectivamente, iniciaram a cristalização da mulita a temperaturas mais baixas, comparando-se com a amostra CB de maior granulometria (CHAUDHURI & SARKAR, 1996; SATOSHI et al., 2001).

A partir de 1180 °C onde as amostras permaneceram nessa temperatura constante durante 120 min. a evolução exotérmica observada sugere o crescimento dos cristais de mulita. Em CB observa-se um rápido e intenso crescimento em comparação com as demais amostras. Na AI, observou-se um semelhante crescimento intenso, porém mais lento que CB. Além disso, observa-se consumo de calor após 75 min. Isso que indica que a formação de fase líquida continua evoluindo (provavelmente solubilização de parte da fração de quartzo que existe na amostra). Para CR, a intensidade da recuperação exotérmica foi menor e segue evoluindo ao longo de todo tempo de permanência nessa temperatura.

Figura 29: DSC das amostras de CB, CR e AI, em função do tempo e temperatura.



Fonte: Desenvolvido pela autora

7.3.2. Análise quantitativa de fase

Os dados coletados com o refinamento pelo método de Rietveld, das amostras CB, CR, AI cruas estão apresentados na Tabela 19. A quantificação dos argilominerais determinados nas DRX foi ponderada, através das equações normativas (E) e (F). Os índices estatísticos referentes aos refinamentos e à análise racional também se encontram exibidos na Tabela.

Observa-se, na Tabela 19, um alto teor de caulinita (94%) na amostra CB, condizente com a análise química de um caulim beneficiado. O teor da caulinita em CR (23%) foi maior que em AI (6%), coerente com a FRX, onde CR apresentou maior teor de alumina e perda ao fogo, indicando maior teor de caulinita em relação a AI. O alto teor de sílica da AI indicava a presença de quartzo e o refinamento apontou 17%. A mesma amostra apresenta 9% ilita e 5% de moscovita, como se esperava pela presença de minerais de K_2O e MgO .

O teor de partículas finas pode apresentar relação com o teor de amorfo quantificado, considerando-se que as amostras CR e AI que apresentaram partículas mais finas que o CB, também apresentaram maiores teores de amorfo das amostras cruas. Entretanto, esse resultado não significa efetivamente que se trata de partículas amorfas, mas que tais partículas dificultaram a definição do pico ou que apresentam menor tamanho do cristalito (BORBA, 2000; SCARDI & MITTEMEIJER, 2004). Por outro lado, parte das partículas do CR provavelmente esteja amortizadas, em função da perda de massa observada entre 200 e 400 °C no termograma da Figura 25.

Percebeu-se que a intensidade, a amplitude e a posição do pico endotérmico em torno de 500 °C (Figura 29) diminuíram, como a diminuição do tamanho de partículas (Tabela 18) e da cristalinidade das caulinitas (SOUZA SANTOS, 1989). A amostra AI apresentou o menor pico, menor granulometria (23 % < 1 µm) e baixa cristalinidade (63% de fase amorfa). Já a amostra mais cristalina, CB, tem 6 % de fase amorfa, maior tamanho de partícula, apenas 2% de suas partículas são inferiores a 1 µm, com maior e mais amplo pico endotérmico a 550 °C, temperatura superior as demais amostras (SOUZA SANTOS, 1989).

Tabela 19 - Quantificação das fases das amostras cruas

Fase	Método de Rietveld			Análise Racional		
	CB	CR	AI	CB	CR	AI
Caulinita	94%	23%	6%	99%	87%	49%
Amorfo	6%	68%	63%	1%	-	-
Quartzo	-	1%	17%	-	5%	14%
Ilita	-	-	9%	-	-	26%
Moscovita	-	6%	5%	-	3%	11%
Hematita	-	2%	-	-	-	-
Rpw	13,56	13,42	11,86			
χ^2	2,487	2,022	1,492			

Fonte: Desenvolvido pela autora

- Rpw e χ^2 são índices estatísticos do refinamento
- Margem de erro de ± 5 pontos percentuais

Na Tabela 20 apresentam-se os teores ponderados, através das equações normativas (E) e (F) das fases refinadas e os índices estatísticos referentes à qualidade dos refinamentos, das amostras calcinadas. A proporção de mulita obtida com ciclo de queima de maior permanência (120 min), na temperatura máxima de 1180 °C apresentaram resultado em concordância com a literatura (CHAKRAVORTY & GHOSH, 1991; SATOSHI, 2001; SANCHEZ et al., 2001).

Tabela 20 - Quantificação das fases das amostras calcinadas

Fase	Caulim Beneficiado		Caulim Rosa		Argila Itanema	
	1180 °C 6min	1180 °C 120min	1180 °C 6min	1180 °C 120min	1180 °C 6min	1180 °C 120min
Mulita	57%	57%	20%	60%	40%	38%
Amorfo	43%	43%	77%	37%	46%	40%
Quartzo	-	-	3%	-	14%	22%
Tridimita	-	-	-	2%	-	-
Rpw	12,28	10,42	12,99	14,65	12,29	12,59
χ^2	1,593	1,138	1,642	2,096	1,638	1,526

Fonte: Desenvolvido pela autora

- Rpw e χ^2 são índices estatísticos do refinamento
- Margem de erro de ± 3 pontos percentuais

Na Figura 29, percebe-se uma evolução exotérmica rápida e intensa de CB, sugerindo que o tempo do ciclo de queima de 6 e 120

min não influenciam no teor de mulita formado para essa amostra, coerente com as quantificações fornecidas pelo refinamento, 57% (Tabela 20). Na amostra AI observou-se também um crescimento intenso, porém, mais lento de CB, apresentando teores de mulita semelhantes nos dois ciclos de queima. Para o CR a intensidade da recuperação exotérmica foi menor e segue evoluindo ao longo de todo tempo de permanência nessa temperatura (Figura 29). Nesse sentido, houve uma evolução no teor de mulita formado a 6 min havia 20% e a 120 min a amostra apresentou em torno de 60% de mulita (Tabela 20).

A tabela 21 apresenta as dimensões da célula unitária da caulinita e da mulita, como se trata da menor porção do cristal, conserva as propriedades originais do mesmo. Portanto, pode-se dizer que as amostras possuem diferentes propriedades, assim como suas quantificações de fases. Observa-se que a mesma amostra, mas com tempo de queima diferente, fornecem diferentes parâmetros e volume de célula, embora semelhantes. O tamanho do cristalito apresentado na tabela 21 foi determinado com informações do refinamento aplicados a fórmula de Scherrer (CULLITY, 1967). Essa fórmula tem limitações, mas atende o interesse dessa análise comparativa, indicando que quanto mais cristalina a amostra, menor o tamanho do cristalito.

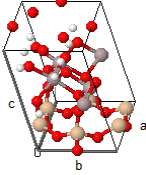
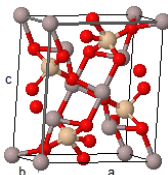
Tabela 21 - Dados dos parâmetros de rede, dos ângulos entre os eixos de referências e o tamanho do cristalito das amostras.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede						Volume célula (Å ³)	Tamanho cristalito (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ		
CB	cauli	5,16	8,95	7,40	91,9	104,6	89,8	330,6	12,62
CR	cauli	5,14	8,87	7,40	92,8	104,7	88,9	325,6	15,40
AI	caulin	5,11	8,96	7,41	90,9	105,4	90,5	327,1	23,56
CB 6min	muli	7,55	7,71	2,89	90,0	90,0	90,0	167,9	17,83
120min	muli	7,56	7,71	2,88	90,0	90,0	90,0	168,9	18,05
CR 6min	muli	7,56	7,71	2,89	90,0	90,0	90,0	168,5	24,83
120min	muli	7,55	7,71	2,89	90,0	90,0	90,0	168,4	28,63
AI 6min	muli	7,55	7,71	2,89	90,0	90,0	90,0	168,7	31,54
120min	muli	7,56	7,71	2,89	90,0	90,0	90,0	168,3	23,65

Fonte: Desenvolvido pela autora

Diante dos valores dos parâmetros de rede fornecidos pelo refinamento pode se comprovar que a caulinita das diferentes amostras é triclinica e a mulita é ortorrômbica, Tabela 22.

Tabela 22 – Sistema cristalino Bravais da caulinita e da mulita.

Fase	Sistema	Parâmetros de rede	Célula unitária
Caulinita	triclínica	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Mulita	ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Fonte: Desenvolvido pela autora

Considera-se necessário esclarecer sobre uma etapa importante do refinamento, a escolha dos cartões. Observou-se que as quantificações variam dependendo do cartão adotado, neste sentido abordou-se com detalhes, para mostrar a influência da escolha do cartão no refinamento pelo método de Rietveld.

Para exemplificar, detalha-se a escolha dos cartões de mulita. Após verificar quais os cartões que apresentam pico majoritário coincidente com os de cada amostra, analisou-se a posição dos outros dois picos majoritários, selecionando-se então três dos sessenta e seis cartões disponíveis na base de dados do ICSD (2013). A seguir, analisou-se a proporção da intensidade relativa do 2º e 3º picos majoritários em relação ao 1º e a fórmula estrutural de cada cartão, conforme consta na Tabela 23. Verificou-se que o cartão 89721, apresentou cromo em sua fórmula (Tabela 23), não condizente com a análise química da amostra (Tabela 17), devendo então ser descartado. Em relação à intensidade relativa dos picos majoritários, a amostra CB, o 2º pico representa 59% do 1º e o 3º 56% do 1º, priorizando-se então, conforme informações da Tabela 23, o cartão 99327. A amostra CR apresentou o 2º e 3º picos com mesma intensidade, adotando-se o cartão 43297. E a AI o 2º pico representa 67% do 1º e o 3º 63% do 1º, priorizando-se também o cartão 99327.

Para certificar-se do melhor cartão a ser adotado, muitas vezes faz-se necessário o refinamento para avaliá-lo através dos valores dos índices estatísticos. Assim, apresenta-se na Tabela 23, o refinamento das

amostras calcinadas, com tempo de residência de 120 min com os três cartões selecionados.

Tabela 23 – Características dos cartões e refinamentos

Cartão	Proporção entre os picos	Fórmula estrutural	Amostra	R _{pw}	χ^2	Mulita
99327	2º é 51% do 1º	Al ₄ .44 Si ₁ .56 O ₉ .78	CB	10,42	1,138	57%
	3º é 46% do 1º		CR	15,99	2,492	86%
			AI	12,59	1,526	38%
43297	2º é 60% do 1º	Al ₁ .69 Si ₁ .22 O ₄ .85	CB	12,03	1,494	52%
	3º é 60% do 1º		CR	14,65	2,096	60%
			AI	13,01	1,632	34%
89721	2º é 67% do 1º	Cr ₀ .5(Al ₃ .93 Si ₁ .57) O ₉ .79	CB	12,27	1,553	41%
	3º é 63% do 1º		CR	12,81	1,599	64%
			AI	22,76	4,977	57%

Fonte: Desenvolvido pela autora

Considerando-se apenas o mínimo quadrado, ou seja, o menor χ^2 , para amostra CB e AI, o cartão escolhido seria 99327, condizente com o que se previa. No entanto o CR seria o $\chi^2=1,599$, porém, sua composição química não contém cromo, assim optou-se pelo cartão 43297, por fornecer um baixo $\chi^2=2,096$ e possuir intensidades relativas em proporções semelhantes a amostra (2º e 3º picos com mesma intensidade).

Tratando-se de DRX de pó, em geral é importante cercar-se de outras informações, que venha contribuir com as análises. Neste sentido, calculou-se a composição mássica da mulita do cartão 99327 que foi adotado para as amostras CB e AI, e resultou na presença de 70% de alumina e 29 % de sílica. Assim, para o CB ter formado 57% de mulita (Tabela 20), a matéria-prima precursora (metacaulinita) deveria conter 40% de alumina. Esses valores são condizentes com os teores de alumina da amostra (45,46 %, desconsiderando a perda ao fogo - Tabela 17). Para AI ter formado 38% de mulita (Tabela 20), a matéria-prima deveria conter 27% de alumina e possui 30,47% (desconsiderando PF da Tabela 17). A composição mássica da mulita do cartão 43297 adotado para a amostra CR foi de 54% de alumina e 46% de sílica. Assim, para o CR formar 60% de mulita (Tabela 20), a matéria-prima deveria conter 32% de alumina, havendo disponíveis 40,8% (desconsiderando PF da Tabela 17). Portanto na amostra CB, 89% da alumina foi convertida em mulita. Para AI, essa conversão foi de 88%. Para CR, houve uma conversão de 27% a 6 min e 80% a 120 min. Os índices de conversão sugerem que em CR a reação poderia seguir evoluindo. Esta análise é

compatível com as observações do DSC (Figura 29), onde a evolução do fluxo de calor da amostra CR continua numa tendência exotérmica.

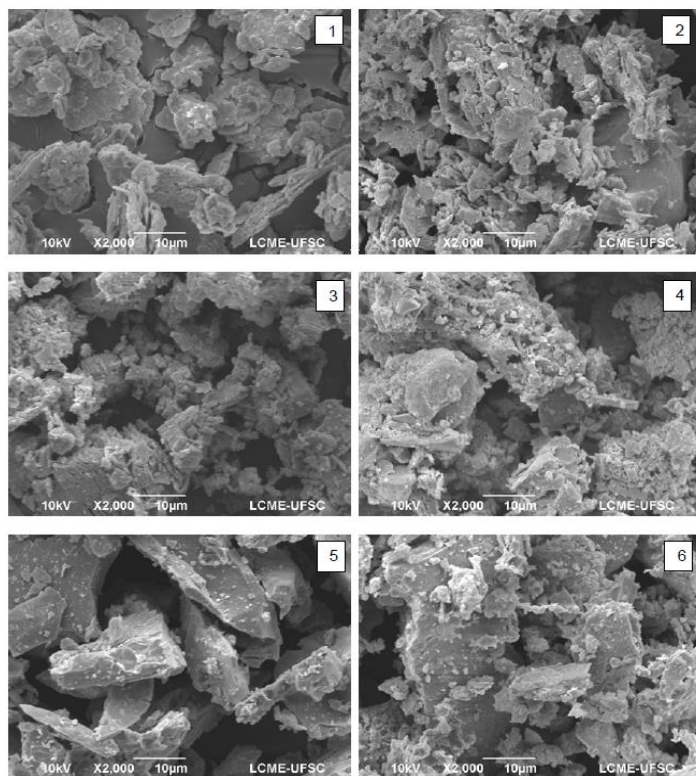
Observa-se correlação do índice de conversão das matérias-primas ricas em caulinita aos 6 min de queima com o teor de caulinita bem cristalizada, quantificada pelo refinamento de Rietveld (Tabela 19). A amostra CB contém 94% de caulinita bem cristalizada e apresentou 89% de conversão. A amostra CR contém 23% de caulinita bem cristalizada e apresentou 27% de conversão aos 6 min de queima. Para CR, o avanço parece ser ligeiramente mais rápido, provavelmente devido a algum efeito da presença de impurezas (SANCHEZ et al., 2001; LEE et al., 2008). Para a argila AI, apesar da baixa proporção de caulinita bem cristalizada 6%, a evolução da cristalização foi rápida, apresentando 88% de conversão. O resultado está fortemente relacionado a presença das impurezas que induzem a cristalização da mulita.

A caracterização morfológica das amostras calcinadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 30 apresenta as micrografias das amostras.

Nota-se nas micrografias que a maioria das amostras apresenta partículas de formas geométricas indefinidas, embora tenham sido observadas partículas na forma de agulhas, típicas da fase mulita, associadas a placas de material vítreo. Percebe-se que o tempo de permanência na mesma temperatura de queima alterou a morfologia das partículas, favorecendo a aglomeração das mesmas. Esse fato foi observado principalmente nas imagens 5 e 6, referentes a amostra AI, que apresentou partículas mais homogêneas comparando-se com as demais (Tabela 18), com 100% das partículas inferiores a 10 μm , possuindo maior área superficial, o que favorece a formação de blocos maiores. Considera-se que o aumento do tempo de residência, nesta amostra, facilita a formação dos “necks” e, consequentemente, a cinética da nucleação. Além disso, apresenta potássio, formador de fase vítrea (SÁNCHEZ et al., 2006; DONDI, 2009; BERTAN et al., 2009), o que pode ter oportunizado a quantificação de mulita a 6 min (40%) semelhante a de 120 min (38%), como apresentado na Tabela 20. A amostra CR apresentou 90% das partículas inferiores a 10 μm , possuindo assim maior área de contato. Acredita-se que a permanência na temperatura de residência acelera a cinética da nucleação, além de apresentar potássio, como comentado formador de fase vítrea. O que pode ter oportunizado o aumento no teor da fase mulita de 20% (em 6min) para 60% (em 120 min), como apresentado na Tabela 20. Em relação às imagens 1 e 2, observa-se a ausência desses blocos, o que

pode ter contribuído ao fato de CB apresentar em sua composição química menos concentração de elementos formadores de fase vítrea ($< 0,2\%$) (SÁNCHEZ et al., 2006; DONDI, 2009).

Figura 30: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras: (1 e 2)-CB, (3 e 4)-CR e (5 e 6)-AI, calcinadas até $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ com tempo de queima de 6 min e 120 min respectivamente.



Fonte: Desenvolvido pela autora

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Para o refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld é necessário as informações cristalográficas das fases presentes fornecidas pelos “cif” dos cartões, conclui-se que é importante a adoção conjunta de critérios para a escolha desses. Primeiramente, recomenda-se verificar entre os cartões que apresentam pico majoritário coincidente

com o pico das amostras, quais também coincidem à posição (2 θ) dos outros picos majoritário. Faz-se necessário analisar a proporção da intensidade relativa dos picos majoritários. Mas comparar apenas as posições dos picos não é suficiente. Pode-se correr o risco de adotar um cartão que apresente em sua fórmula estrutural elementos não condizentes com a composição química da amostra. Sugere-se, que havendo dúvidas entre cartões a serem adotados, se realize refinamento para avaliá-los pelos índices estatísticos.

O tamanho das partículas interfere no difratograma e consequentemente no teor das fases fornecidas pelo refinamento. As amostras CR e AI apresentaram partículas menores que o CB e apresentaram maiores teores de amorfo entre as amostras cruas (Tabela 19). Entretanto, esses resultados não significam efetivamente que se trata de partículas amorfas, mas que tais partículas dificultaram a definição de picos, os quais se apresentam baixos e largos, podendo haver sobreposição de um ou mais picos, indicando, por exemplo, a presença de menor tamanho do cristalito.

Na fabricação de revestimentos cerâmicos torna-se importante diferenciar os teores de caulinita e ilita. Destaca-se a dificuldade de quantificação destas fases nas argilas, em função de tamanho de partículas que ocasiona refinamentos apontando quantidade de amorfo acima do esperado por análise racional.

O teor e o tipo de mulita formada dependem da matéria-prima precursora e do tempo de queima da amostra. A partir das três amostras estudadas, os resultados indicam que caulinitas bem cristalizadas e argilas ricas em alumina, contendo teor significativo de ilita desenvolvem mulita mais rapidamente. Argilas cauliniticas, com teores de caulinita amorfizadas, apresentam cristalização de mulita de modo mais lento e com maior teor de sílica. A caracterização por meio de DSC contribuiu significativamente para o entendimento dos fenômenos estudados.

O refinamento das estruturas pelo método de Rietveld permite diferenciar os teores de todas as fases identificadas. Destaca-se a importância da quantificação dos argilominerais caulinita e ilita, na fabricação de revestimentos cerâmicos, como forma de obter matérias-primas adequadas, em proporções equilibradas, à composição de diversos produtos industriais. No caso de argilominerais utilizados na produção de porcelanato, por exemplo, empregando uma argila ilita (mais fundente), há necessidade de alterações na proporção de feldspatos (também fundente). Para assim atingir a proporção mais

equilibrada na composição, portanto é fundamental conhecer adequadamente o teor das fases.

Este trabalho desenvolveu metodologias como: preparação de amostras (padrão interno, porta-amostra com abertura lateral), critérios para escolha dos cartões, rotina de refinamento. Sugere-se relacionar com outras técnicas como: análise química, termogravimétrica, análise racional.

Essa metodologia proposta da utilização do método de Rietveld combinada como padrão interno, para determinar o teor das fases cristalinas e amorfas em cerâmicas a base de silicatos, mostrou-se bastante adequada e confiável. Isto indica uma solução para a quantificação de fases de um material cristalino que também possuem um percentual amorfo.

O refinamento pode ser usado para caracterizar a tendência que um argilomineral possui na formação de mulita. Ou para quantificar as fases presentes, seja durante as etapas do processamento ou em termos do produto final.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Concluído o estudo que visou avaliar os procedimentos envolvidos no refinamento das estruturas através do método de Rietveld, com o intuito de determinar o teor das fases cristalinas e amorfas presentes em argilas com empregabilidade em cerâmicas a base de silicatos no estado cru e calcinado, pode-se apontar que:

- Para a aplicação do método de Rietveld é de fundamental importância conhecer a estrutura das fases presentes na amostra, obtendo-se um difratograma de boa qualidade. Portanto é imprescindível, partir de uma amostra minuciosamente preparada, onde as partículas sejam depositadas aleatoriamente. Para tal, constatou-se que o mais indicado é o porta-amostra com abertura lateral, “Side loading”. Indica-se adotar esse modelo de porta-amostra em amostras envolvendo argilas. Outro importante procedimento, para uma adequada utilização dos programas computacionais que aplicam o método de Rietveld, é a adoção de critérios claros para a escolha do cartão, com informações cristalográficas das fases presentes fornecidas pelos “cif” destes, disponíveis no banco de dados do ICSD. Sugere-se a adoção dos seguintes critérios: posição dos três picos majoritários; fórmula estrutural do cartão condizente com a análise química da amostra; intensidade relativa dos três picos majoritários e parâmetros estatísticos do refinamento.

- Há contribuição para a variabilidade no refinamento das estruturas cristalinas da caulinita, pelo método de Rietveld. Desde a preparação da amostra até o refinamento propriamente dito. Propõe-se fornecer uma quantificação com margem de erro de $\pm 5\%$, quando envolver argilominerais crus e de $\pm 3\%$, se as amostras forem calcinadas. Esta variabilidade identificada na quantificação de fases independeu do software utilizado: livre ou comercial. No entanto, de modo geral o software livre GSAS apresentou menor variabilidade. Assim, recomenda-se o uso desse programa no meio acadêmico e industrial, mesmo considerando um maior tempo dispendido para a realização dos refinamentos. Para a obtenção de valores mais seguros, aconselha-se realizar a média dos valores a partir de repetição do refinamento, que permite aumentar o número de graus de liberdade e com isso diminuir significativamente o erro amostral.

- A presença de argilominerais com partículas muito pequenas ($< 1\mu\text{m}$), dificultaram a definição de picos. Estes se apresentam baixos e largos, ocasionando sobreposição dos mesmos, fornecendo assim, um perfil difratométrico com poucos picos cristalinos. Tal efeito pode ser interpretado pelo refinamento como fase amorfa, pois as amostras cruas que continham partículas menores apresentaram teores de amorfo superdimensionados. No entanto, o método de Rietveld, utiliza todo o perfil difratométrico, o que em parte supera a problemática de sobreposição de picos de diversas fases, e significa um ganho em se tratando de argilominerais.

- O refinamento das estruturas pelo método de Rietveld permite diferenciar os teores de todas as fases identificadas. Destaca-se a importância da quantificação dos argilominerais caulinita e illita, na fabricação de revestimentos cerâmicos, como forma de obter matérias-primas adequadas, em proporções equilibradas, à composição de diversos produtos industriais. No caso de argilominerais utilizados na produção de porcelanato, por exemplo, empregando uma argila illita (mais fundente), há necessidade de alterações na proporção de feldspatos (também fundente). Para assim atingir a proporção mais equilibrada na composição, portanto é fundamental conhecer adequadamente o teor das fases.

- A metodologia adotada permitiu conhecer melhor a amostra durante o processo, e determinar os teores de importantes fases para materiais cerâmicos como a mulita e quartzo, o material amorfo (em parte representa a fase líquida). Assim, o método de Rietveld combinado como padrão interno para determinar o teor das fases cristalinas e amorfas em cerâmicas a base de silicatos mostrou-se bastante adequado. Isto indica uma solução para a quantificação de fases de um material cristalino que também possua um percentual amorfo.

- Pode-se concluir que o teor e o tipo de mulita formada dependem da matéria-prima precursora e do tempo de queima da amostra. Portanto, o refinamento pode ser usado para caracterizar a tendência que um argilomineral possui na formação de mulita, ou seja, com base nos dados do refinamento, pode-se caracterizar um material cerâmico com vistas à aplicabilidade e previsão de propriedades.

REFERÊNCIAS

AHRENS, T.J. **Mineral Physics and Crystallography: a Handbook of Physical Constants**. Washington kiD.C.,1995.

ALCOBÉ, X. **Análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X de polvo por el método de Rietveld. Aspectos prácticos y ejemplos**. In: Esteve, V, editor. *El método de Rietveld*. 3ª ed. Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006.

ALEXANDER, L. E., KLUG, H. P & KUMMER, E. **Statistical Factors Affecting the Intensity of X-rays Diffracted by Crystalline Powders**. *Journal of Applied Crystallography*. v. 19, 742-754, 1978.

ALVES, M.E., MASCARENHAS, Y P. e VAZ, C. P. **Aspectos teóricos e perspectivas da aplicação do método de Rietveld à quantificação mineralógica de solos**. In: *Boletim de pesquisa e desenvolvimento - EMBRAPA*. São Paulo. ISSN 1678-0434, n. 13, nov. 2005.

ALVES, M.E., MASCARENHAS, Y P. e VAZ, C. P. **Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de latossolos**. In: *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v.32, p. 569-577, 2008.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (ANFACER). **O momento atual da indústria de revestimentos cerâmicos brasileira**. São Paulo: ANFACER. Apresenta dados sobre a indústria cerâmica. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?home>. Acesso em: 06 ago 2013.

ANGERER, P.; FISCHER, R.X.; SCHMUCKER, M. & H. SCHNEIDER. **Alkali gallates with mullite-type structure**. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 28, p. 493–497, 2008.

AZEVEDO JÚNIOR, W. F. Disponível em: <http://wfdaj.sites.uol.com.br/>. Acesso em 26 ago. 2011.

BAI, J. **Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃**. Ceramics International. v. 36, p. 673-678, 2010.

BAKER, D. W.; CHAWLA, K. S. & KRIZER, R. J. **Compaction fabrics of kaolinite and implications for analysis of strain in slate**. Journal of Structural Geology. v. 15, p. 1123 – 1137. 1993.

BALEK, V. & MURAT, M. **The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals**. Thermochemica Acta. V. 282/283, p. 385-397, 1996.

BERTAN, F. M.; MONTEDO, O. R. K.; RAMBO, C. R. HOTZA, D. e OLIVEIRA, P. N. **Extruded ZrSiO₄ particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite**. Journal of Materials Processing Technology. v. 209, p.1134-1142, 2009.

BLEICHER, L. e SASAKI, J. M. Disponível em <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2010.

BORBA, C. D. G. **Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina: Medição de tamanhos de cristalino e quantificação de fase por difração de raios X**. 2000. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRAGANÇA, S. R. & BERGMANN, C. P. **Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis**. Journal of the European Ceramic Society. v. 24, p. 2383–2388, 2004.

BRAGG, W.L. **The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal**. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society . v.17, p 43-57, 1913.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E & THENG, B. K. G. **Structure and mineralogy of clay minerals** (cap 2), v. 5, p. 21-81, 2013.

BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M., **The kaolinite-mullite reaction series**. Parts I, II, III. Journal of the American Ceramic Society. V. 42, p. 314-324. 1959.

BUHRKE, V. E.; JENKINS, R. & SMITH, D.K. **A practical guide for preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

BULENS, M. & DELMON, B. **The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers**. Influence of crystallinity. Clay minerals. V. 25, p. 271-277. 1977.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciências e engenharia de materiais: Uma introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro:LTC, 2008.

CARBAL, L.; RUBIO-MARCOS, F.; BENGOCHEA, M. A.e FERNANDEZ, J. F. **Properties related phase evolution in porcelain ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 4065-4069, 2007.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA R. S.; SCHELLER, T.; DE CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. **Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará**. Cerâmica vol.49, p.237-244, 2003.

CELIK , H. **Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry**. Applied Clay Science. v. 50, p. 245 – 254. 2010.

CHAKRAVORTY, A. K. & GHOSH, D. K. **Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase**. Journal of the European Ceramic Society. v. 74, p. 1401-1406. 1991

CHAUDHURI, S. P. & SARKAR, P. **Constitution of porcelain before and after heat-treatment. Part II: aspect ratio and size-distribution of mullite**. Journal of the European Ceramic Society. v. 16, p. 851-855. 1996.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S. & FROST, R.; L. **The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes - A review.** *Thermochimica Acta*, v. 545, p. 1- 13, 2012.

CLINE, J. P.; VON DREELE, R. B.; WINBURN, R. ; STEPHENS, P. W. & FILLIBEN, J.J. **Addressing the amorphous content issue in quantitative phase analysis: the certification of NIST standard reference material 676a.** *Crystallographica Acta*, v. 67, p. 357- 367, 2011.

COELHO, C.; HOTZA, D.; ROQUEIRO, N. e SCOPEL, C. A. **Quantitative mineralogical analysis of ceramic raw materials: An alternative approach.** *Journal Of Materials Science Letters*. n.20, p.1041 – 1042, 2001.

COELHO, Claudio. **Quantificação de Fases Mineralógicas de Matérias-Primas Cerâmicas.** 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CORRÊA, M. M., KER, J.C., BARRÓN, V., TORRENT, J., FONTES, M.P.F., CURI, N.. **Propriedades cristalográficas de caulinita de solos do ambiente tabuleiros costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano.** In: *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v.32, n. 5, 2008.

CULLITY, B. C. **Elements of X-Ray diffraction.** New York: Addison-Wesley, 1967.

DE CHIARA, M. **Câmbio ajuda e exportador reduz preço em dólar.** *O Estado de São Paulo*, 14 setembro 2013, Economia, Caderno B, p.3. Disponível em: <http://www.estadao.com.br/>. Acesso em: 29 out. 2013.

DE NONI JUNIOR A.; HOTZA, D.; SOLER V. C.; VILCHES E. S. **Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile.** Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress. *Materials Science and Engineering A*, v. 28, p. 1736-1743, 2010.

DE NONI JÚNIOR, A. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo**

de queima. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

DE NONI JUNIOR, A.; HOTZA, D.; SOLER, V. C.; VILCHES E. S. **Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile.** In: Journal of the European Ceramic Society, v. 28, p. 2629–2637, 2008.

DE SOUSA, C. & FIGUEIREDO, G. **The effect of mineralizers, intercalated in the Kaolinite structure, on the high temperature phases.** Mineralogica et Petrographica Acta. v. 29, p. 381-390, 1985.

DECARREGA, J. M. A. **Nociones de cristalografía aplicadas al estudio de materiales policristalinos por difracción de los rayos X.** In: Esteve, V, editor. El método de Rietveld. 3ª ed. Castelló de la Plana: Universitat Jaume I, 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário Mineral Brasileiro 2010.** Brasília: 2010, 63p. Disponível em:
http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2010/ParteI_2010.pdf. Acesso em: 06 ago. 2013.

DERMATAS, D. & DADACHOV, M. S. **Rietveld Quantification of Montmorillonites in Lead-contaminated Soils.** In: Applied Clay Science, v. 23, p. 354 – 255, 2003.

DÍAZ, A. C.; DE LA TORRE, Á. G.; ARANDA, M. Á. G. **Preparación de muestras y condiciones de medidas.** In: Esteve, v, editor. El método de Rietveld. 3ª ed. Castelló de la plana: Universitat Jaume I, 2006.

DINNEBIER, R. E. & BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction: theory and practice.** The Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK.2008.

DOLLASE, W. A. **Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model.** Journal of Applied Crystallography. v.19, p. 267 – 272, 1986.

DONDI, M. **Porcelanato Matérias-primas, Tecnologias e Inovação.** 1. ed. Santa Gertrudes, São Paulo, 2009.

FABBRI, B.; FIORI, C. & RAGLIOLI, A. **Materie prime ceramiche-tecniche analitiche e indagini di laboratorio**. v. 3. Faenza: Faenza Editrice, 1989.

FERRARI, S. & GUALTIERI A. F. **The use of illitic clay in the production o stoneware tile ceramics**. Applied Clay Science. v. 32, p. 73 - 81. 2006.

FLEURENCE, A. **Analyse diffractométrique aux rayons X. Industrie Céramique**, v. 605, p. 203-211. 1968.

FROST, R. L.; MAKÓ, E.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; KLOPROGGE, J. T. **Mechanochemical Treatment of Kaolinite**. Journal of Colloid and Interface Science. v. 239, p. 458-466, 2001.

GASPARINIE,.; TARANTINO, S. C.; GHIGNA, P.; RICCARDI, M. P.; CEDILLO-GONZÁLEZ, E. I.; SILIGARDI, C.; ZEMA. M. **Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions**. Applied Clay Science. V. 80, p. 417–425. 2013.

GEROTT, M. V.; CABO S. S.; INNOCENTINI, M. D. M; PANDOLFELLI , V. C. **Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes**. Cerâmica. v.46, p.. 200-209, 2000.

GOBBO, L. A. **Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland**. 2009. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia), Universidade de São Paulo, São Paulo.

GOMES, C. F. **Argilas, o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1986.

GOMES, J. A. **Estudos das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartículas à dispersão**. 2007. Tese (Doutorado em Física), Universidade de Brasília, Brasília.

GREEN. D. J. **Introduction to Mechanical Properties of Ceramics**. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

GUALTIERI, A. e BERTOLANI, M. **Mullite and cristobalite formation in fired products starting from halloysitic clay**. Applied Clay Science, v.7, p. 251-262, 1992.

HALD, P. **Técnica de la Cerámica**. 4ª ed. Barcelona: Omega, 1986.

HILL, R. J. e HOWARD, C.J. **Quantitative phase analysis from neutrón diffraction data using the Rietveld method**. Journal of Applied Crystallography. v. 20, 467-474, 1987.

HORVÁTH, E.; FROST, R. L.; MAKÓ, E.; KRISTÓF, J.; CSEH, T. **Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite**. Thermochimica Acta. v.404, p. 227-234, 2003.

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Disponível em: <http://www.portaldapesquisa.com.br>. Acesso em 02/08/2012.

JANSEN, E.; SCHAFER, W.; WILL, G.R **values analysis of power diffraction data using Rietveld refinement**. Journal of Applied Crystallography. v. 27,492-496,1994.

JENKINS, R. e SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray power diffractometry**. Wiley, New York, 1996.

KAHLE, M. KLEBER, M. JAHN, R. **Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors**. In: Geoderma. v. 109, p. 191 – 205. 2002

KAHN,H.Disponível em:http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acesso em: 6 jun. 2010.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KLUG, H. P. e ALEXANDER, L. E. **X-Ray diffraction procedures**. New York: John Wiley & Sons, 1974.

KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas de carvão mineral**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LARSON, A.C. e VON DREELE, R.B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory, Report LAUR, p. 84 – 748. 2000.

LEE , W.E.; SOUZA , G.P.; MCCONVILLE, C.J.; TARVORNPANICH , T.; IQBAL,Y. **Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics**. Journal of the European Ceramic Society. V. 28, p. 465–471. 2008.

MANDILE,A.J. e HUTTON A.C. **Quantitative X-ray diffraction analysis of mineral and organic phases in organic-rich rocks**. Journal of Coal Geology. v. 28, p. 51-69. 1995

MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; ROMAGNOLI, M. **Porcelainized Stoneware Tile**. American Ceramic Society Bulletin, v. 74, p. 76-79, 1995.

MARINONI, N. PAGANI, A. ADAMO, I. DIELLA, V. PAVESE, A. FRANCESCON, F. **Kinectic study of mullite growth in sanitary-ware production by in HT-XRPD. The influence of the filler/flux ratio**. In: Journal of the European Ceramic Society. v.31, p. 273-280, 2011.

MARTINELLI, A. E.; MELO, M. M.; PINHEIRO, A. S.; NASCIMENTO, R. M.; DUTRA, R. P. S.; MELO, M. A. F. **Microstructural analysis of porcelain stoneware tile mixture with th addition of roof tile residue**. Cerâmica, v. 55, p. 356-364, 2009.

MARTÍN MÁRQUEZ, J.; DE LA TORRE, A. G.; ARANDA; M. A. G., RINCÓN, J. M.; ROMERO M. **Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware**. Journal of the American Ceramic Society, v. 92, p. 229-234, 2009.

McCONVILLE, C. J. & LEE, W. E. **Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite**. Journal of the European Ceramic Society. v. 88, p. 2267–2276, 2005.

McCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E. ; LOUE, D.; SCARDI, P. **Rietveld refinement guidelines**, Journal of Applied Crystallography. v.32, p. 36 – 50, 1999.

MENEZES, R.R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., 2008. **Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. Cerâmica.** v. 54, p. 245 – 252, 2008.

MONTGOMERY, D. C. e RUNGER, G., C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** 4ªed. Rio de Janeiro: LTC, 2009

MOORE, D.M. e REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and identification and analysis of clays minerals.** Oxford University Press, 1997.

MORONI, B e CONTI, C. **Technological features of Renaissance pottery from Deruta (Umbria, Italy):** An experimental study. Applied Clay Science. v. 33, p. 230–246, 2006.

MORRIS, M. C.; MCMURDIE, H.F., EVANS, E.H. PARETZKIN, B.; de GROOT, J. H. and NEWBERRY, R.J. Natl. Bur. Tand. (US) Monogr 25,14, 1-5. 1977

MOTA, L., TOLEDO, R., FARIA Jr., R.T., DA SILVA, E.C, VARGAS H. , Delgadillo-Holtfort , I. **Thermally treated soil clays as ceramic raw materials: Characterization by X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron spin resonance.** Applied Clay Science. v. 43, p. 243–247, 2009.

NEWMAN, A.C.D. **Chemistry of clays and clays minerals,** London: Longman Scientific Technical, 1987.

OLIVEIRA, A. P. N. de e HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos.** Florianópolis: Ed. UFSC, 2011.

OSTROUMOV, M.; CAPPELLETTI, P.; DE'GENNARO, R. **Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuictepec area, Michoacan, Mexico).** Journal of Applied Crystallography. v.55, p. 27 – 35. 2012.

OTTNER, F.; GIER, S.; KUDERNA, M.; SCHWAIGHOFER, B. **Results of an inter-laboratory comparison of methods for quantitative clay analysis.** Applied Clay Science. v. 17, p. 223 – 243. 2000.

PAIVA SANTOS, C.O. **Aplicações do método de Rietveld**. São Paulo: Instituto de Química, UNESP, 2009. Disponível em http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf. Acesso em: 03 ago. 2010.

PAIVA SANTOS, C.O. **Estudos de cerâmica piezolétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X**. 1990. Tese de doutorado em Ciência Física Aplicada, Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.

POPA, N.C. **Texture in Rietveld refinement**. Journal of Applied Crystallography. v. 25, 611-616, 1992

POST, J.E.; BISH, D. L. **Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X- ray Diffraction Data**. Modern Powder Diffraction, In: Mineralogical Society of America, v.20. p. 277 – 308, 1989.

PTACEK, P.; SOUKAL, F.; OPRAVIL T.; HAVLICA J.; BRANDSTETTER J. **The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique**. Powder Technology. v. 208, p. 20–25, 2011.

QUÍMICA BÁSICA. Disponível em: http://quimica_basica.sites.uol.com.br/silicates.htm acessado em 26 ago. 2011.

REED, J. S. **Principles of ceramic processing**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RIETVELD, H. M. **Line profiles of neutron power-diffraction peaks for structure refinement**. Acta Crystallographica. n. 22, p. 151-152, 1967.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Acta Crystallographica. n. 2, p. 65-71, 1969.

ROMERO M., MARTÍN-MARTÍN J. R., RINCÓN J. M. N. **Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production**. Journal of the European Ceramic Society . v. 26, p. 1647-1652, 2006.

RUAN, C. & WARD, C. **Quantitative X-ray Powder D diffraction Analysis of Clay Minerals in Australian Coals Using Rietveld Methods.** In: Applied Clay Science. V. 21, p. 227 – 240. 2002.

SAHNOUNE, F.; CHEGAAR, M.; SAHEB, N.; GOEURLOT, P.; VALDIVIESO F. **Algerian kaolinite used for mullite formation.** Applied Clay Science. v. 38, p. 304–310, 2008.

SÁNCHEZ, E. **Consideraciones Técnicas Sobre el Producto y el Proceso de Fabricación del gres porcelánico.** Cerámica. Información, n. 285, p. 73-91, 2002.

SÁNCHEZ, E., GARCÍA-TEN J., SANZ, V., MORENO, A. **Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution.** Ceramics International, v. 36, p. 831–845, 2010.

SÁNCHEZ, E.; IBÁÑEZ, M.J.; GARCÍA-TEN, J.; QUEREDA, M.F.; HUTCHINGS, I.M.; XU, Y.M. **Porcelain Tile Microstructure: Implication for Polished Tile Properties.** Journal of the European Ceramic Society, v. 26, n. 13, p. 2533-2540, 2006.

SANCHEZ, E.; ORTS, M.J; GARCÍA-TEM, J. e CANTAVELLA, V. **Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final.** Cerâmica Industrial, v. 5, p. 15-22. 2001.

SANTANA, André L. Caulim. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário Mineral 2012.** Brasília, vol.32, 2012, p.47-49. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366. Acesso em: 06 ago. 2013.

SANTOS, C. M. F. DOS, DE NONI JÚNIOR A. e HOTZA D. **Avaliação da variabilidade na quantificação de fases cerâmicas pelo método de Rietveld.** In: Congresso brasileiro de cerâmica e congresso iberoamericano de cerâmica, 570 , 2013, Natal. Anais. p. 478 - 492. CD-ROM.

SATOSHI, S; CONTRERAS, C.; JUÁREZ, H.; AGUILERA, A.; SERRATO, J.; **Homogeneous precipitation and thermal phase**

transformation of mullite ceramic precursor. Journal of Inorganic Materials. v. 3, p. 625–632, 2001.

SCARDI, P. e MITTEMEIJER, E.J. **Diffraction analysis of materials microstructure.** Springer- verlag, Berlin, 2004.

SCHNEIDER, H., SARUHAN, B., VOLL, D., MERWIN, L.; SEBALD, A., **Mullite precursor phases.** Journal of the European Ceramic Society. V.11, p. 87–94. 1993.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; B. HILDMANN. **Structure and properties of mullite - A review.** Journal of the European Ceramic Society, v. 28 , p. 329–344, 2008.

SEIFFARTH, T.; HOHMANN, M.; POSERN, K.; Ch. KAPS. **Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders.** Applied Clay Science. 2012.

SMITH, S.T.; SNYDER, R.L.; and BROWNELL, W.E. Adv. **X-ray Anal.**, 22, 77-78. 1979.

SONUPARLAK, B. **Tailoring the microstructure of ceramics and ceramic matrix composites through processing.** Composites Science and Technology. v. 37 p. 299-312.1990.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2^a ed. São Paulo: Blucher, v.1. 1989.

TENORIO CAVALCANTE, P.M.; DONDI, M.; ERCOLANI, G.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO M.; ROCHA, E.; E ALMENDRA. **The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware.** Ceramics International, v. 30, p. 953 - 963, 2004.

TOBY, B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS.** Journal of Applied Crystallography. v.34, p. 210 – 213. 2001.

TOBY, B. H. **R Factors in Rietveld analysis: How good is good enough?** International Centre for Diffraction Data. v. 21, no 1. 2006.

TORAYA, H. **Estimation of statistical uncertainties in quantitative phase analysis using the Rietveld method and the whole-powder-pattern decomposition method.** . Journal of Applied Crystallography. v.33, p. 1324 – 1328, 2000.

VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M. DO; MARTINELLI, A. E.; HOTZA, D.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. **Otimization of rational mineralogical analysis of ceramics.** *Cerâmica*, v.51, n.320, p. 388- 392, 2005.

VAN VLACK, L. H. *Princípios de ciência dos materiais.* São Paulo: Blucher, 1970.

WARREN, E.B. **X ray diffraction.** London: Addison-Weley Publishing Company, 1990.

WEBMINERAL. **Mineralogy Database.** Disponível em <http://www.webmineral.com>. Acesso em 08 de set. 2011.

WILES, D. B.; YOUNG, R. A. **A new computer program for Rietveld analysis of x-ray powder diffraction patterns.** Journal Of Applied Crystallography. v. 14, 149-151, 1981.

WORRALL, W. E. **Clay and Ceramic Raw Materials.** New York: John Wiley & Sons, 1975.

YOUNG, R. A. LARSON, A. C., PAIVA-SANTOS, C.O. **Rietveld analysis x-ray and neutron powder diffraction patterns.** Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Techonology, 1998.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method.** New York: Oxford University Press, 1995.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA SANTOS, C. O. **DBWS -9411- an upgrade of the DBWS, programs for Ritveld refinement with PC and mainframe computers.** Journal Of Applied Crystallography. v. 28, 366-367, 1995.

ZANELLI, C.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; DONDI, M. **The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution**

during sintering and physical properties. Journal of non-crystalline solids. v. 357, p. 3251-3260, 2011.

ZHOU, H.M., QIAO, X.C; YU, J.G. **Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite.** Applied Clay Science . v. 81, p.176–181. 2013.